

**MESSUNG DER ULTRASCHALLGESCHWINDIGKEIT
IN FLÜSSIGKEITEN ÜBER EINEN
GRÖßEREN TEMPERATUR- UND DRUCKBEREICH**

ROLF NIEPMANN

1983

MESSUNG DER ULTRASCHALLGESCHWINDIGKEIT
IN FLÜSSIGKEITEN ÜBER EINEN
GRÖßEREN TEMPERATUR- UND DRUCKBEREICH

DOKTORARBEIT
zur Erlangung des Grades
Doktor-Ingenieur
der Abteilung für Maschinenbau
der Ruhr-Universität Bochum

von
ROLF NIEPMANN

SchweIm

Bochum 1983



Doktorarbeit eingereicht am: 19.1.1983

Tag der mündlichen Prüfung: 18.2.1983

Referent: o. Prof. Dr. phil. F. Kohler

Korreferent: Prof. Dr.-Ing. W. Wagner

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Assistent am Lehrstuhl für Thermodynamik des Institutes für Thermo- und Fluid-dynamik der Ruhr-Universität Bochum.

Allen, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben, möchte ich an dieser Stelle herzlich danken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr.-phil. F. Kohler, der diese Arbeit anregte und durch ständige Gesprächsbereitschaft mit wertvollen Hinweisen zum Gelingen beigetragen hat.

Darüber hinaus gilt mein Dank Herrn Professor Dr.-Ing. W. Wagner, der freundlicherweise das Korreferat übernahm, für sein förderndes Interesse.

Ferner möchte ich den Mitarbeitern des Institutes danken, die mich bei der Erweiterung der Versuchsanlage und bei der Gestaltung des Manuskriptes tatkräftig unterstützt haben.

Bochum, im Januar 1983

Rolf Wozniak

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
Formelzeichen	VI
1. Einleitung	1
2. Die Schallgeschwindigkeit in reinen Flüssigkeiten	2
2.1. Siedende Flüssigkeiten	2
2.2. Flüssigkeiten im Einphasengebiet	5
3. Die Versuchsanlage	7
3.1. Die Meßzelle	7
3.2. Die Elektronik zur Schallerzeugung und Frequenzmessung	9
3.3. Der Thermostat und das Temperaturmeßsystem	11
3.4. Die Fülleinrichtung	15
3.5. Die Druckerzeugung und -meßeinrichtung	15
4. Die Kalibrierung der Versuchsanlage	16
4.1. Die Bezugslänge der Schallmeßstrecke	16
4.2. Die Temperaturdehnung der Schallmeßstrecke	18
4.3. Die Druckdehnung der Schallmeßstrecke	19
4.4. Die Unsicherheit der Meßstreckenlänge	20
5. Die Unsicherheiten der Meßgrößen	22
5.1. Die Unsicherheit der Frequenzmessung	22
5.2. Die Unsicherheit der Temperaturmessung	24
5.3. Die Unsicherheit der Druckmessung	24
5.4. Die Gesamtunsicherheit der Schallgeschwindigkeitsmeßwerte	26

	Seite
6. Die Schallgeschwindigkeitsmessungen	28
6.1. Die Versuchssubstanzen	29
6.2. Die Auswertung der Meßergebnisse	31
6.3. Die Diskussion der Meßergebnisse	33
6.3.1. Die Schallgeschwindigkeit in R22	34
6.3.2. Die Schallgeschwindigkeit in Propan	36
6.3.3. Die Schallgeschwindigkeit in n-Butan	42
6.3.4. Die Schallgeschwindigkeit in Acetonitril	46
6.3.5. Die Schallgeschwindigkeit in OMCTS	49
7. Residuelle Zustandsgrößen	51
7.1. Berechnungsmethode für residuelle Zustandsgrößen	53
7.2. Residuelle Zustandsgrößen auf der Taulinie	53
7.3. Residuelle Zustandsgrößen auf der Siedelinie	55
7.4. Residuelle Zustandsgrößen in der Flüssigkeit	57
7.4.1. Berechnungsmethode über eine Zustandsgleichung	57
7.4.2. Berechnungsmethode über isochore Wärmekapazitäten	58
8. Zusammenfassung	63
9. Literaturverzeichnis	64
10. Anhang	69
Lebenslauf	95

FORMELZEICHEN

a	Koeffizient
b	Koeffizient
B	2. Virialkoeffizient
c	molare Wärmekapazität
C	3. Virialkoeffizient
d	Abstand, mittlerer absoluter Fehler
E	Elastizitätsmodul
f	molare Helmholtz Energie
g	molare Gibbs'sche Energie
h	molare Enthalpie
K	Polynomgrad
L	Länge der Meßstrecke
M	Anzahl der Meßpunkte
N	Anzahl der Koeffizienten
p	Druck
R	allgemeine Gaskonstante (8.3143 J/mol K)
s	molare Entropie
t	Temperatur in Celsius
T	Temperatur in Kelvin
u	molare innere Energie
v	molares Volumen
w	Schallgeschwindigkeit
x	beliebige Meßgröße, Zustandsgröße
y	beliebige Meßgröße
z	beliebige Meßgröße, Realgasfaktor
α	Ausdehnungskoeffizient
β	Kompressibilität
γ	Spannungskoeffizient
Δ	Differenz, Unsicherheit
ν	Frequenz
ρ	spezifische Dichte
σ	Standardabweichung

HOCHGESTELLTE INDIZES

o	ideales Gas
*	residuell
'	Siedelinie
"	Taulinie

TIEFGESTELLTE INDIZES

b	berechnet
i	Laufindex 1...5
I	Interferenz
j	Laufindex 1...5
k	Laufindex 0...K
m	gemessen
o	Bezugspunkt
p	isobar
r	radial
ref	Referenz
R	Repetitions-
s	isentrop
S	Synthesizer
T	isotherm
v	isochor
V	Verdampfung, Verzerrung
z	axial
σ	Sättigungs-
ϕ	tangential

1. EINLEITUNG

Abgesehen von wenigen Ausnahmen (z.B. Wasser, Propan) erstrecken sich bereits veröffentlichte Schallgeschwindigkeitsmeßwerte in Flüssigkeiten nur über einen kleinen Temperatur- oder Druckbereich und haben meistens nur mittelmäßige Genauigkeiten. Deshalb sollen in dieser Arbeit Schallgeschwindigkeiten über einen großen Temperatur- und Druckbereich mit einer Ungenauigkeit von wenigen Promille experimentell bestimmt werden. Mit der benutzten Versuchsanlage, die nach dem Impuls-Echo-Verfahren bei 2 MHz arbeitet, können in Fluiden hoher Dichte Schallgeschwindigkeiten, sofern sie größer als 500 m/s sind, zwischen 200 und 500 K und bei Drücken bis zu 60 MPa gemessen werden.

Die Schallgeschwindigkeitswerte von Propan, n-Butan und Difluorchlormethan (R22) sind für jene Zweige der verfahrenstechnischen Industrie von großem Interesse, die sich mit der Herstellung, dem Transport und dem Einsatz dieser verflüssigten Gase beschäftigen.

Um die Meßergebnisse bzw. abgeleitete Ergebnisse zu einem späteren Zeitpunkt auch in Relation zur Molekülstruktur diskutieren zu können, wurden zusätzlich Messungen an Acetonitril (Dipolmoment bei 25°C: 3.92 Debye) und Octamethylcyclotetrasiloxan (OMCTS) vorgenommen. OMCTS (Molmasse: 296.6 g/mol) besitzt wie Tetrachlormethan [8] (Molmasse: 153.8 g/mol) eine nahezu kugelförmige Molekülsymmetrie, ist jedoch wesentlich größer.

Schallgeschwindigkeitsmeßwerte können, wie in Kap. 2 gezeigt wird, wesentlich zur Komplettierung der thermodynamischen Zustandsgrößen einer Flüssigkeit beitragen. Abschließend wird in Kap. 7 eine Methode zur Berechnung residueller Zustandsgrößen in der Flüssigkeit aufgezeigt. Die experimentelle Basis dieser Berechnungsmethode sind Meßwerte für den 2. und 3. Virialkoeffizienten, das Phasengleichgewicht (Sättigungsdichten, Dampfdruck und Verdampfungsenthalpie), Druck-, Volumen-, Temperaturmeßwerte in der Flüssigkeit und Schallgeschwindigkeitsmeßwerte in der Flüssigkeit.

2. DIE SCHALLGESCHWINDIGKEIT IN REINEN FLOSSIGKEITEN

Normalerweise ist die Druckabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit $(\partial w / \partial p)_T$ in Fluiden positiv, während die Temperaturabhängigkeit $(\partial w / \partial T)_p$ negativ ist. Gase geringer Dichte können ein gegensätzliches Verhalten zeigen. Bei der Messung der Schallgeschwindigkeit ist zu beachten, daß die Meßfrequenz unterhalb der Relaxationsfrequenz (vgl. Kap. 6) liegt und die Amplituden klein sind.

2.1. Siedende Flüssigkeiten

Die Schallgeschwindigkeit w_σ in einer siedenden Flüssigkeit, wobei die Siededichte ρ' und der Dampfdruck p_σ reine Temperaturfunktionen sind, ist unter o.g. Voraussetzungen mit der isentropen Kompressibilität β_s

$$\beta_s = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_s \quad (2.1)$$

verknüpft [10,17,33]:

$$\beta_s = \frac{1}{w_\sigma^2 \cdot \rho'} \quad (2.2)$$

Experimentell werden oft die molare Wärmekapazität c_σ

$$c_\sigma = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_\sigma \quad (2.3)$$

und der Ausdehnungskoeffizient α_σ

$$\alpha_\sigma = - \frac{1}{\rho'} \left(\frac{d\rho'}{dT} \right) \quad (2.4)$$

nicht isobar, sondern entlang der Siedelinie bestimmt.

Ist zudem die Steigung der Dampfdruckkurve γ_σ

$$\gamma_\sigma = \frac{dp_\sigma}{dT} \quad (2.5)$$

bekannt, so lassen sich der isobare Ausdehnungskoeffizient α_p

$$\alpha_p = - \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \quad (2.6)$$

die isotherme Kompressibilität β_T

$$\beta_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T, \quad (2.7)$$

die isobare und isochore Wärmekapazität c_p und c_v aus den folgenden Gleichungen berechnen:

$$\beta_T = \frac{\beta_s \cdot c_\sigma + T \cdot v \cdot \alpha_\sigma (\alpha_\sigma + \beta_s \cdot \gamma_\sigma)}{c_\sigma - T \cdot v \cdot \gamma_\sigma (\alpha_\sigma + \beta_s \cdot \gamma_\sigma)} \quad (2.8)$$

$$\alpha_p = \alpha_\sigma + \beta_T \cdot \gamma_\sigma \quad (2.9)$$

$$c_p = c_\sigma + T \cdot v \cdot \alpha_p \cdot \gamma_\sigma \quad (2.10)$$

$$c_v = c_\sigma - T \cdot v \cdot \alpha_\sigma \cdot \gamma_\sigma \quad (2.11)$$

Um die o.a. Gleichungen anwenden zu können, ist es unerlässlich, die isentrope Kompressibilität β_s zu kennen [17]. Da diese experimentell nur schwierig mit hoher Genauigkeit bestimmbar ist, ist es sinnvoller, die isentrope Kompressibilität gemäß Gl. (2.2) aus Meßwerten für die Schallgeschwindigkeit w_σ und für die Siededichte ρ' zu berechnen. Letztere Zustandsgrößen haben eine experimentelle Ungenauigkeit von kleiner als 0.1%. Bei direkten Messungen der isentropen Kompressibilität, wie sie von STAVELEY et al. [31] ausgeführt wurden, wird bei komprimiertem Fluid der Druck plötzlich verringert. Dies bewirkt eine nahezu isentrope Volumenänderung, die klein, aber meßbar ist. Berücksichtigt man verschiedene Korrekturen, wie die Druckdehnung des Versuchsgefäßes und den mit der Umgebung ausgetauschten Wärmestrom, so erhält man Meßwerte mit einer Ungenauigkeit von wenigen Prozent.

ROWLINSON [29] hat mit Hilfe der o.a. Gleichungen für eine größere Anzahl einfacher Flüssigkeiten diese Berechnungen für den jeweils vermessenen Temperaturbereich zwischen Tripelpunkt und kritischen Punkt ausgeführt.

Mit Hilfe der Gleichungen (2.8) und (2.9) läßt sich sehr gut überprüfen, wie weit an den kritischen Punkt heran eine Zustandsgleichung gültig ist [3].

Um das Verhalten der Schallgeschwindigkeit bei Annäherung an den kritischen Punkt zu diskutieren, eignet sich gut die folgende Gleichung [10]:

$$v^2 = \frac{1}{\rho} \left(\frac{1}{\beta_T} + \frac{T v \gamma_V^2}{c_V} \right) \quad (2.12)$$

Experimentelle Untersuchungen ergaben, daß sich die isotherme Kompressibilität β_T und die isochore Wärmekapazität c_V längs der Phasengrenzkurve gemäß den Funktionen [37]:

$$\beta_T \sim |T - T_C|^{-\gamma'} \quad (2.13)$$

und

$$c_V \sim |T - T_C|^{-\alpha'} \quad (2.14)$$

verhalten, wenn man sich der kritischen Temperatur T_C von unten nähert. Für die kritischen Exponenten γ' und α' ergaben die Experimente in ungefährer Obereinstimmung mit der Theorie die Werte ~ 1.2 bzw. ~ 0.1 . Da sowohl die Dichte als auch der isochore Spannungskoeffizient γ_V längs dieses Weges von Null verschieden sind, wird es im Grenzübergang der Faktor c_V^{-1} sein, der das Verhalten der Schallgeschwindigkeit bestimmt. Sie müßte sich beim Übergang $T \rightarrow T_C$ dem Wert Null nähern. Tatsächlich fällt sie für $T \rightarrow T_C$ steil ab, doch ist der Wert Null wegen der erwähnten Dispersions-effekte, die durch keine noch so kleine Frequenz vermieden werden können, und wegen Gravitationseffekten schwierig durch direkte Messungen zu belegen.

2.2. Flüssigkeiten im Einphasengebiet

Um im Flüssigkeitsgebiet isobare oder isochore Wärmekapazitäten c_p oder c_v berechnen zu können, ist es notwendig, das thermische Zustandsverhalten (den Druck p , das molare Volumen v und die Temperatur T) zu kennen [10,17,33] .

Beim ersten Weg benötigt man einen vollständigen p,v,T -Datensatz einschließlich der Ableitungen α_p und β_T . Die molaren Wärmekapazitäten sind dann über

$$c_p = T \cdot v \cdot \alpha_p^2 / (\beta_T - \beta_s) \quad (2.15)$$

und

$$c_v = c_p \cdot \beta_s / \beta_T \quad (2.16)$$

berechenbar. Alle Zustandsgrößen auf der rechten Seite können mit Ausnahme der isentropen Kompressibilität β_s aus einer Zustandsgleichung mit Hilfe der Ableitungen erster Ordnung berechnet werden. Für die Berechnung der isentropen Kompressibilität über

$$\beta_s = \frac{1}{\rho \cdot w^2} \quad (2.17)$$

sind Schallgeschwindigkeitsmessungen in Abhängigkeit von Dichte und Temperatur oder in Abhängigkeit von Druck und Temperatur notwendig.

Andererseits lassen sich auch molare Wärmekapazitäten ohne Schallgeschwindigkeitsmeßwerte mit Hilfe der Ableitungen zweiter Ordnung einer Zustandsgleichung berechnen:

$$c_p = c_{p,ref} - \int_{p_{ref}}^p T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p dp \quad (2.18)$$

$$c_v = c_{v,ref} + \int_{v_{ref}}^v T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v dv \quad (2.19)$$

Dieser Weg hat aber zwei beträchtliche Nachteile:

1. An einem gewählten Referenzzustand müßte die Integrationskonstante bekannt sein. Dieser Referenzzustand könnte die siedende Flüssigkeit oder das ideale Gas sein. Beim ersten Referenzzustand benötigt man eine Zustandsgleichung, die lediglich das thermische Verhalten der Flüssigkeit beschreibt, aber die molaren Wärmekapazitäten der siedenden Flüssigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur. Im zweiten Fall könnte man sich auf die meistens aus spektroskopischen Messungen bekannten Wärmekapazitäten c_p^0 des idealen Gases beziehen, müßte aber dann über eine Zustandsgleichung verfügen, die das Gasgebiet, das Zweiphasengebiet und das Flüssigkeitsgebiet richtig wiedergibt.

2. Differenziert man eine Zustandsgröße nach ihren unabhängigen Variablen, so nimmt die Genauigkeit dieser Ableitungen bei jeder Differentiation stark ab. Die Ungenauigkeiten der zweiten partiellen Ableitungen in den Gleichungen (2.18) und (2.19) sind somit erheblich größer als die der p, v, T -Meßwerte. Aus diesem Grund ergeben die Gleichungen (2.15) und (2.16) molare Wärmekapazitäten mit einer größeren Zuverlässigkeit als die Gleichungen (2.18) und (2.19).

Bis vor einigen Jahren ist es nicht gelungen, isobare Wärmekapazitäten oder Schallgeschwindigkeiten beim Aufstellen von Zustandsgleichungen als Eingabedaten zu verwenden. In einer neueren Arbeit [1] wurde ein Verfahren entwickelt, mit dem Meßwerte beliebiger Zustandsgrößen in ein nichtlineares Regressionsverfahren zur Bestimmung der Koeffizienten einer Zustandsgleichung aufgenommen werden können. Präzisionsmessungen für die Schallgeschwindigkeit haben hierdurch an zusätzlicher Bedeutung gewonnen.

3. DIE VERSUCHSANLAGE

Die Versuchsanlage arbeitet nach dem Impuls-Echo-Überlagerungsverfahren. Dabei wird von einem 2-MHz-Schwingquarz ein Impuls von fünfzig Schwingungen in die Flüssigkeit ausgesandt. Dieser Impuls wird an einem Stahlreflektor im Abstand d reflektiert und von dem Schwingquarz, der auch als Empfänger dient, als Echo empfangen. Das Echo wird jedoch am Schwingquarz ebenfalls reflektiert und wiederum in die Flüssigkeit ausgesandt. Die Impulsfolge wird durch Einstellung der Repetitionsfrequenz ν_R so abgestimmt, daß der folgende Impuls gleichzeitig mit dem zweiten Echo des vorausgehenden Impulses in die Flüssigkeit gesandt wird. Im ersten Echo des letzten Impulses überlagern sich nun alle ungeraden Echos vorausgehender Impulse zu einer maximal großen Amplitude. Die Schallgeschwindigkeit w ergibt sich somit aus:

$$w = 4 \cdot d \cdot \nu_R \quad . \quad (3.1)$$

Mit der Versuchsanlage, die von BOBIK [7] aufgebaut und hier für Temperaturen kleiner 280 K erweitert wurde, können nun Schallgeschwindigkeiten von Fluiden hoher Dichte bei Temperaturen zwischen 200 und 500 K und Drücken bis zu 60 MPa gemessen werden.

3.1. Die Meßzelle

Die Schallgeschwindigkeitsmeßstrecke, die durch einen Schwingquarz und einen Reflektor begrenzt wird, befindet sich innerhalb eines Hochdruckautoklaven. Für die Meßmethode ist die Parallelität der Oberflächen von Schwingquarz und Reflektor von entscheidender Bedeutung. Dazu wird der Schwingquarz in einem Tubus fixiert, dessen Boden als Reflektor dient. Dieser Tubus weist einen seitlichen Schlitz auf, so daß die Versuchssubstanz einströmen kann und der Tubus innen wie außen unter dem gleichen Druck steht. Der

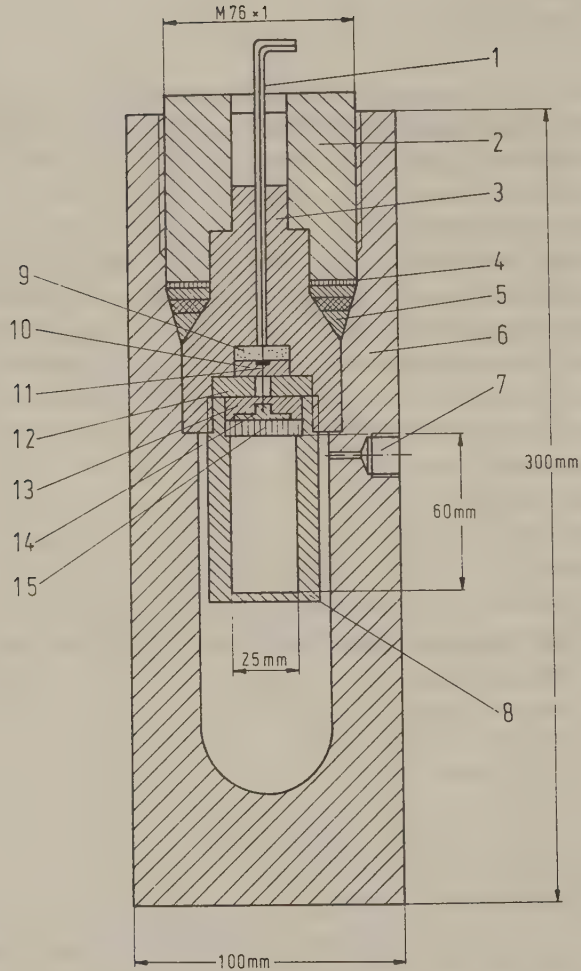


Abb. 3.1: Autoklav mit Schallmeßstrecke aus Amagnit.
1, Hochfrequenzkabel; 2, Deckel; 3, Mutter;
4, Zwischenring; 5, Kupfer-Indium-Kupferdichtung;
6, Autoklavkörper; 7, Einfüllöffnung; 8, Schall-
tubus; 9, Teflondichtung; 10, Distanzlavastein;
11, Stecker; 12, Stahlplatte; 13, Lavasteinisolator;
14, Nickelplatte; 15, 2-MHz-Schwingquarz.

Autoklav ist mit dem Deckel nach unten in das Temperierbad eingebaut, um zu gewährleisten, daß auch bei Messungen auf der Koexistenzkurve der Schallweg unter Flüssigkeit steht.

Um bei Temperaturen unterhalb 260 K messen zu können, wurde zusätzlich zum vorhandenen Autoklaven aus Nimonic nach dem gleichen Prinzip ein Autoklav aus kaltzähem Amagnit (1.3974.9) gebaut. Als Dichtung wird hier anstelle der Kupfer-Blei-Kupfer-Dichtung eine Kupfer-Indium-Kupfer-Dichtung verwendet.

3.2. Die Elektronik zur Schallerzeugung und Frequenzmessung

Der Schwingquarz wird von einem Impulsgenerator (HP 8015 A) fünfzigmal hintereinander mit der Schwingfrequenz (2 MHz) angeregt. Die Impulsfolge wird durch einen Frequenzsynthesizer (HP 3320 B) vorgenommen, dessen Repetitionsfrequenz ν_R mit der Schallweglänge L - entsprechend dem vierfachen Abstand d zwischen Schwingquarz und Reflektor - multipliziert die Schallgeschwindigkeit w ergibt (vgl. Gl. (3.1)). Ein Richtkoppler (HP 8721 A) leitet die Impulse vom Impulsgenerator zum Schwingquarz in der Meßzelle und die zurückkommenden Echos über einen Pulshöhenbegrenzer, zwei in Serie geschaltete Verstärker (HP 462 A) und ein Bandpaßfilter (Teltron TAF 3002) zum Oszilloskop (Tektronix 7704 A). Da die direkte Durchgangsdämpfung des Richtkopplers wesentlich kleiner ist, als das Amplitudenverhältnis Impuls zu Echo, schneidet ein Impulshöhenbegrenzer die Amplituden des Impulses ab, um die Verstärker nicht zu überlasten. Der Impulshöhenbegrenzer besteht aus zwei antiparallel geschalteten Zenerdioden. Das Filter mit Tief- und Hochpaß ist als Bandpaß für 2 MHz geschaltet und filtert die niederfrequente Unebenheiten der Grundlinie zwischen den Impulsen und das hochfrequente Rauschen heraus. Auf dem Schirm des Elektronenstrahloszilloskops erscheinen der Impuls und seine Echos als stehendes Bild, da das Oszilloskop extern durch den Impulsgenerator getriggert wird.

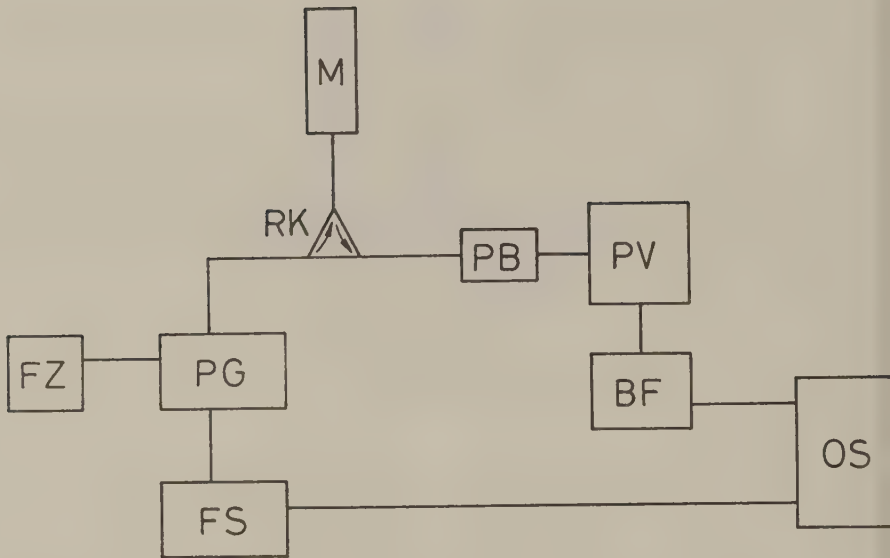


Abb. 3.2: Elektronik zur Schallerzeugung und Frequenzmessung (aus [7]).
M, Meßzelle; RK, Richtkoppler; PG, Impulsgenerator; FZ, Frequenz-
zähler; FS, Frequenzsynthesizer; PB, Pulshöhenbegrenzer; PV, Im-
pulsverstärker; BF, Bandpassfilter; OS, Oszilloskop.

3.3 Der Thermostat und das Temperaturmeßsystem

Die Meßzelle wird durch ein Wärmeträgermedium von 120 dm^3 thermostatiert. Der Thermostat ist als Umwälzthermostat ausgelegt, d.h. Meßzelle und Heizelemente bzw. Kühlschlangen sind in getrennten Behältern untergebracht. Zur Temperierung der Meßzelle wird das im Thermostat von den Heizelementen bzw. Kühlschlangen temperierte Badmedium von einer Umwälzpumpe in das Temperierbad umgepumpt. Die Heizelemente haben eine Maximalleistung von 5 kW, von denen 1 kW für die Thermostatregelung verwendet werden. Zur Kühlung des Thermostaten ist eine Kühlschlange mit einem wassergekühlten Kryostaten (Lauda K 90 SW) verbunden. Als Wärmeträgermedium dient hier Methanol. Der Thermostat kann wahlweise mit Mobiltherm 594 bei Temperaturen oberhalb von 260 K oder mit Methanol bei Temperaturen unterhalb von 300 K gefüllt werden. Methanol besitzt zwar einen geringfügig höheren Schmelzpunkt als Äthanol, jedoch hat Methanol den Vorteil wesentlich geringerer Viskosität bei tiefen Temperaturen. Das Badmedium wird im Thermostaten gerührt und zur Vermeidung von Oxidation oder Explosion mit Stickstoff beaufschlagt.

Die Temperaturregelung wird von einem Platinwiderstandsthermometer Pt 100, das in den Thermostaten eingebaut ist, vorgenommen. Dieser Widerstandstemperturfühler wird zusammen mit einem Festwiderstand einer Wheatstone'schen Brücke eines Proportionalreglers (Knauer) angeschlossen und mit dessen Wendel-potentiometer abgeglichen. Der Ausgang des Reglers ist bei Verwendung des Wärmeträgeröls mit einem Stabtauchheizer aus Glas mit 1 kW Leistung verbunden. Wird Methanol als Wärmeträger verwendet, so werden die Wärmeverluste wegen möglicher Explosionsgefahr über eine Heizwendel ausgeglichen, deren ursprüngliche Leistung durch einen Vorwiderstand von 2 kW auf 840 W reduziert wurde. Für Meßtemperaturen zwischen 270 und 330 K wird über eine zweite kleinere Kühlschlange mit einer luftgekühlten Kältemaschine (Haake, NK 22) gegengekühlt, um künstlich Wärmeverluste zu erzeugen. Unterhalb 270 K wird zur Kühlung der Kryostat benutzt, dessen Badtemperatur nicht mehr als 5 K unterhalb der Meßtemperatur liegen sollte. Die nach diesem Verfahren erreichte Temperaturkonstanz im Temperierbad beträgt $\pm 0.1 \text{ K}$.

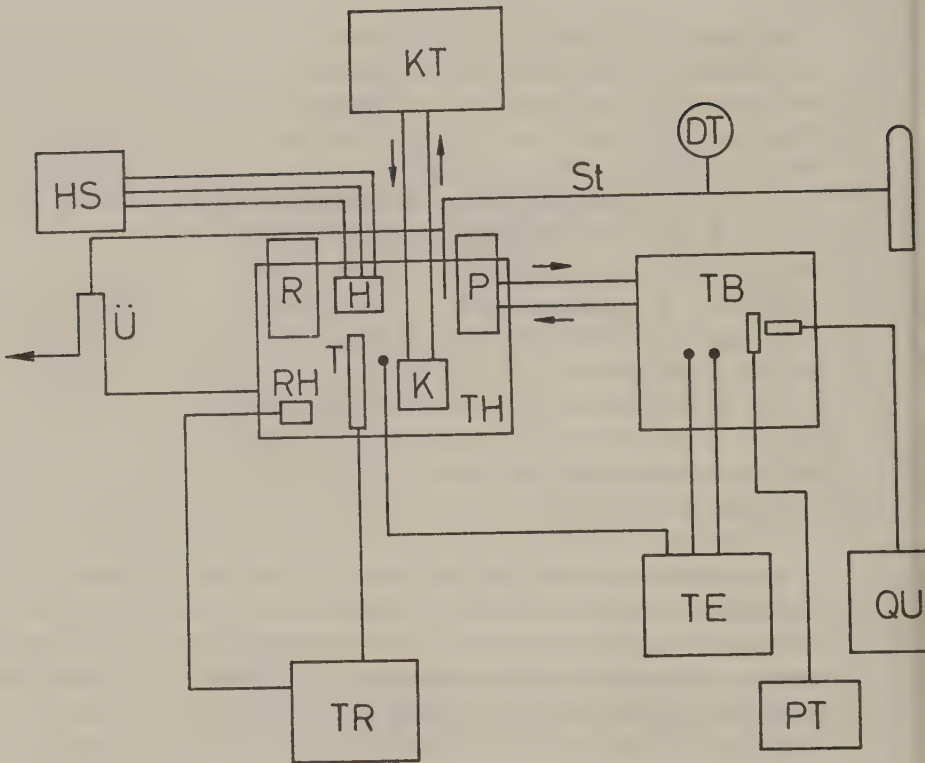


Abb. 3.3: Thermostat und Temperaturmessung (aus [7]).

TH, Thermostat; TB, Temperierbad; KT, Kühlthermostat; H, Heizer; HS, Heizerschalter; RH, geregelter Heizer; TR, Temperaturregler; T, Temperaturfühler; R, Rührer; K, Kühlschlange; Ü, Ab- und Überlauf; St, Stickstoffzufuhr; TE, Thermoelemente und Anzeige-
gerät; QU, Quarzthermometer; PT, Platinwiderstandsthermometer; DT, Druckaufnehmer und Anzeigegerät.

Die Temperaturmessung wird an der Außenwand der Meßzelle in Höhe der Mitte der Schallmeßstrecke mit einem Quarzthermometer (HP 2801 A) vorgenommen. Bei der Quarzthermometrie wird die Umkehrung des piezoelektrischen Effektes, die Elektrostriktion ausgenutzt. Den piezoelektrischen Effekt zeigen bestimmte Kristalle (z.B. Quarz, Turmalin, Barium-Titanat, u.a.), wenn diese senkrecht zu ihren polaren Achsen mechanisch deformiert werden. An den Enden dieser Achsen treten dann entgegengesetzte elektrische Ladungen auf. Der reziproke piezoelektrische Effekt tritt auf, wenn sich durch Einwirken periodischer elektrischer Felder die Piezokristalle phasengleich zur Erregerfrequenz mechanisch verformen. Da die Piezokristalle mehrere polare Achsen besitzen, können sie auch mehrere Eigenschwingungsfrequenzen haben, z.B. die der Längs-, Scher- oder Dickenschwingung. Im letzteren Fall ist die Grundschiwingung durch die Resonanzfrequenz

$$\nu = \frac{d}{2} \sqrt{E/\rho} \quad (3.2)$$

gegeben. Die Dicke d , das Elastizitätsmodul E und die Dichte ρ und damit auch die Frequenz ν sind temperaturabhängig, d.h. es kann aus der Verschiebung der Resonanzfrequenz auf die Temperatur geschlossen werden. Innerhalb des Kristalls gibt es zwei bevorzugte Achsen oder Schnittflächen; bei der einen ist die Frequenz nur sehr wenig, bei der zweiten dagegen sehr stark von der Temperatur abhängig. Im letzteren Fall sind derartige geschnittene Quarzkristalle sehr gut zur Herstellung von Quarzthermometern geeignet. Durch Untersuchungen fand man eine Schnittflächenrichtung, bei der ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen Frequenz und Temperatur besteht.

Die Langzeitänderung des Nullpunktes und die Abweichung von der oben erwähnten Linearität wurden mit zwei Platinwiderstandsthermometern (Rosemount 162 CE bzw. Rosemount WS 104 HL) überprüft (vgl. Kap. 5.2). Das hierzu erforderliche Thermometerschutzrohr wurde so in das Temperierbad eingebaut, daß sich der sensitive Bereich des Platinwiderstandsthermometers in unmittelbarer Nachbarschaft zum Quarzthermometer befindet.

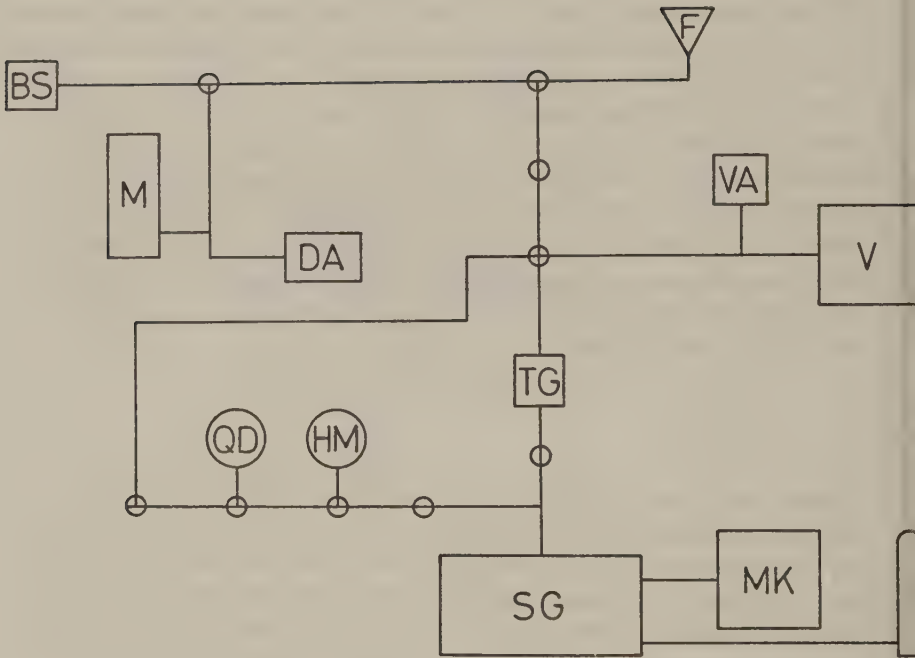


Abb. 3.4: Druckerzeugung und -meßeinrichtung (aus [7]).
M, Meßzelle; BS, Berstscheibe; DA, DMS-Druckaufnehmer; F, Fülleinlaß
V, Vakuumpumpe; VA, Vakuummanometer; QD, Quarzdruckaufnehmer; HM,
Hochdruckmanometer; TG, Trenngefäß; SG, Drucksteuergerät; MK, Membra-
kompressor; O, Ventile.

3.4. Die Fülleinrichtung

Die flüssigen Versuchssubstanzen werden über ein Duran-Vacon Übergangsstück aus einer gläsernen Füllflasche eingefüllt. Dies erfolgt durch Evakuieren des Autoklaven und der Zuleitungen auf einen Druck kleiner als 5 Pa und Überströmen. Dazu wird entweder die Meßzelle gekühlt oder die Füllflasche erhitzt, so daß die unter Dampfdruck stehende und entgaste Substanz (vgl. Kap. 6.1) zur kälteren Seite strömen kann. Die verflüssigten Gase werden direkt über ein Einfüllmanometer und einen Teflonschlauch in die gekühlte Meßzelle eingefüllt. Das Überströmen kann dadurch erleichtert werden, daß man die flüssige Phase der unter Dampfdruck stehenden Substanz aus der gestürzten Vorratsflasche abzieht.

3.5. Die Druckerzeugung und -meßeinrichtung

Die Meßzelle ist über eine ca. 1 m lange Hochdruckleitung mit einem Ausgleichsgefäß verbunden, dessen Volumen ca. 10% des Meßzellenvolumens beträgt und das ebenfalls mit der Versuchssubstanz gefüllt ist. Dieses Ausgleichsgefäß wird extern mit einem Stickstoffüberdruck beaufschlagt, der von einem Membrankompressor (Nova MK 1000) erzeugt wird. Dieser Stickstoffüberdruck wird unterhalb von 34 MPa mit einem Quarzdruckaufnehmer (Paroscientific 75 K) durch Ausnutzung des piezoelektrischen Effektes gemessen. Um Drücke bis 100 MPa zu messen, kann ein Hochdruckmanometer (Heise CMM) verwendet werden. Das Hochdruckmanometer besitzt zwei Anzeigeumdrehungen, so daß bei der Ablesung der Druck auf 0.01 MPa abgeschätzt werden kann. Die Unsicherheiten bei den Druckmeßeinrichtungen wurden mit einer Ruska-Präzisionsdruckwaage überprüft (vgl. Kap. 5.3)

4. DIE KALIBRIERUNG DER VERSUCHSANLAGE

Um mit Hilfe von Gl. (3.1) aus der gemessenen Repetitionsfrequenz die Schallgeschwindigkeit berechnen zu können, ist es notwendig, die Länge der Schallmeßstrecke in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Druck zu kennen.

4.1. Die Bezugslänge der Schallmeßstrecke

Die Bezugslänge L_0 , entsprechend dem vierfachen Abstand d zwischen Schwingquarz und Reflektor, wurde mit Hilfe der Schallgeschwindigkeit von Wasser in einem Bezugszustand bei $T_0 = 293.15$ K und Atmosphärendruck bestimmt. Da diese Schallgeschwindigkeit mit hoher Genauigkeit gemessen worden ist, ist dieses Kalibrierverfahren einer mechanischen Längenbestimmung weit überlegen. Bei Atmosphärendruck haben DEL GROSSO & MADER [11] Schallgeschwindigkeiten zwischen 0 und 95°C mit einer Genauigkeit von 0.015 m/s gemessen. Dies entspricht einer relativen Genauigkeit von 10^{-5} . In der komprimierten Flüssigkeit liegen Meßwerte von WILSON [34] im Temperaturbereich von 1 bis 91°C und Drücken bis 97 MPa mit einer Genauigkeit von 0.15 m/s und Meßwerte von BARLOW & YAZGAN [5] zwischen 16 und 94°C und Drücken bis 80 MPa vor, die eine Genauigkeit von 0.3 m/s haben sollen. Die maximale Abweichung zwischen beiden Meßreihen beträgt jedoch bei 25°C 0.65 m/s. Die Meßwerte von WILSON sind im gesamten Temperaturbereich höher als die Meßwerte von BARLOW & YAZGAN, weisen jedoch eine geringere Druckabhängigkeit auf, so daß die maximale Abweichung jeweils bei Atmosphärendruck auftritt. FINE & MILLERO [12] haben für die Berechnung isothermer Kompressibilitäten lediglich die Meßwerte von WILSON bei Atmosphärendruck um die Abweichung zu DEL GROSSO & MADER korrigiert. CHEN & MILLERO [9] kommen jedoch drei Jahre später zu der Auffassung, daß alle Meßwerte von WILSON um die Abweichung bei Atmosphärendruck korrigiert werden müßten, da diese Diskrepanz auf einen systematischen Meßfehler zurückzuführen sei. Das neue Interpolationspolynom von CHEN & MILLERO für die Schallgeschwindigkeit w basiert für Atmosphärendruck in Abhängigkeit von der

Celsiustemperatur t auf der Gleichung von DEL GROSSO & MADER :

$$w(p_0) = \sum_k b_k \cdot t^k \quad (4.1)$$

und berücksichtigt die Druckabhängigkeit der Meßwerte von WILSON wie folgt:

$$w(p, t) - w(p_0, t) = \sum_i \sum_j a_{ij} p^i t^j \quad (4.2)$$

mit $p = p - p_0$.

In Gl. (4.2) müssen sowohl für die Schallgeschwindigkeit $w(p, t)$ und $w(p_0, t)$ die Originalwerte von WILSON eingesetzt werden. Diese Anpassung hat den Vorteil, daß die Temperaturabhängigkeit der Meßwerte von WILSON (die Isotherme bei 10, 20°C und 49.57°C zeigen systematische Temperaturmeßfehler) fast nicht berücksichtigt wird. Denn die Druckabhängigkeit sollte sich bei geringfügig höherer oder tieferer Temperatur $t + \Delta t$ nicht wesentlich ändern. Es sollte

$$\left(\frac{\partial w}{\partial p}\right)_t \approx \left(\frac{\partial w}{\partial p}\right)_{t+\Delta t} \quad (4.3)$$

sein.

Die Summe der Gleichungen (4.1) und (4.2) entspricht bis auf ihre geringfügig kleinere Druckabhängigkeit dem Interpolationspolynom von KELL & WHALLEY [16]; bei hohen Drücken beträgt die Abweichung 0.4 m/s.

KELL & WHALLEY korrigierten ebenfalls alle Meßwerte von WILSON und vertrauen deren Druckabhängigkeit mehr als der der Meßwerte von BRADLEY & YAZGAN, obwohl gerade deren Meßwerte bei Atmosphärendruck innerhalb der Meßgenauigkeit mit den Meßwerten von DEL GROSSO & MADER übereinstimmen; die maximale Abweichung beträgt 0.11 m/s.

Sowohl KELL & WHALLEY als auch CHEN & MILLERO sind letztlich zu dem Ergebnis gekommen, daß man nur dann in sich konsistente Zustandsgrößen (Dichten, Kompressibilitäten, Schallgeschwindigkeiten) für Wasser erhält, wenn man sich für höhere Drücke auf die korrigierten Meßwerte von WILSON stützt.

Die Kalibrierung wurde in einem Temperaturbereich von 20 K um die Bezugstemperatur T_0 durchgeführt. Für den Nimonic-Autoklaven ergab die Kalibrierung aus 14 Einzelwerten eine Bezugslänge [7]:

$$L_0 = 0.242126 \text{ m} \quad (4.4)$$

mit einem Vertrauensintervall von $31 \text{ } \mu\text{m}$ bei 99%-iger Sicherheit. Für den Amagnit-Autoklaven ergab sich aus 20 Einzelwerten

$$L_0 = 0.240541 \text{ m} \quad (4.5)$$

mit einem Vertrauensintervall von $48 \text{ } \mu\text{m}$ bei gleicher Sicherheit.

4.2 Die Temperaturdehnung der Schallmeßstrecke

Die Temperaturdehnung der Schallmeßstrecke wurde über den mittleren, linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\bar{\alpha}$ berücksichtigt:

$$L(T) = L_0 [1 + \bar{\alpha}(T - T_0)] \quad (4.6)$$

mit $T_0 = 293.15 \text{ K}$.

Für den Ausdehnungskoeffizienten wurde gemäß der Angaben des Werkstoffherstellers eine Ausgleichsgerade für den relevanten Temperaturbereich erstellt. Für Nimonic ergab sich [7]:

$$\bar{\alpha} = [12.217 + 0.00567 (T - T_0)/K] \frac{10^{-6}}{K} \quad (4.7)$$

und für Amagnit:

$$\bar{\alpha} = [14.304 + 0.01177 (T - T_0)/K] \frac{10^{-6}}{K} \quad (4.8)$$

4.3. Die Druckdehnung der Schallmeßstrecke

Die Druckdehnung des einfachgeschlitzten, zylinderförmigen Schalltubus, der unter gleichem Innen- und Außendruck steht, läßt sich unter der Voraussetzung eines isotropen, elastischen Werkstoffverhaltens nach dem Hooke'schen Gesetz berechnen. Der Einfluß des Schlitzes läßt sich vernachlässigen, da überall der hydrostatische Druck herrscht. Für die Dehnung ϵ_z in axialer Richtung gilt:

$$\epsilon_z = \frac{1}{E} [\sigma_z - \mu(\sigma_\phi + \sigma_r)] . \quad (4.9)$$

Die Axialspannung σ_z , die Tangentialspannung σ_ϕ und die Radialspannung σ_r sind absolut gleich dem herrschenden hydrostatischen Druck p .

$$\sigma_z = \sigma_\phi = \sigma_r = -p \quad (4.10)$$

(Druckspannungen sind definitionsgemäß negativ).

Andererseits ist die Dehnung ϵ_z gleich dem Verhältnis von Längenänderung $L-L_0$ zur Bezugslänge L_0 :

$$\epsilon_z = \frac{L-L_0}{L_0} = -\beta_{(T)}(p - p_0) \quad (4.11)$$

Der Kompressibilitätsfaktor $\beta_{(T)}$ ergibt sich aus dem Vergleich der obigen Gleichungen zu:

$$\beta_{(T)} = \frac{1-2\mu}{E_{(T)}} \quad (4.12)$$

Mit einem temperaturunabhängigen Elastizitätsmodul E von $2 \cdot 10^5 \text{ N/mm}^2$ und einer Querkontraktionszahl μ von 0.3 ergibt sich der Kompressibilitätsfaktor β zu:

$$\beta = 2 \cdot 10^{-6} \text{ MPa}^{-1} . \quad (4.13)$$

Vergleicht man die maximale Längen Kürzung von $-1.2 \cdot 10^{-4}$ mit dem Ergebnis von Gl. (4.6), so ist eine erheblich stärkere relative Abhängigkeit Meßstreckenlänge von der Temperatur als vom Druck zu erkennen; die maximale relative Temperaturdehnung beträgt $3 \cdot 10^{-3}$. Da die Druckdehnung ϵ_z der Meßstreckenlänge auch bei dem maximalen Meßdruck von 60 MPa wesentlich kleiner ist als die Unsicherheit bei der Bestimmung der Bezugslänge L_0 (vgl. Kap. 4.4), bleibt die Druckdehnung bei der dann nur noch temperaturabhängigen Meßstreckenlänge L unberücksichtigt.

4.4. Die Unsicherheit der Meßstreckenlänge

Die Unsicherheit der Bezugslänge L_0 der Meßstrecke setzt sich additiv aus den systematischen und zufälligen Unsicherheiten, die nach dem Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz (vgl. Kap. 5) berücksichtigt werden, beim Kalibriervorgang zusammen:

$$\frac{\Delta L_0}{L_0} = \frac{\Delta v}{v} + \sqrt{\left[\frac{\Delta w}{w}\right]^2 + \left[\left(\frac{\partial w}{\partial p}\right)_T \frac{\Delta p}{w}\right]^2 + \left[\left(\frac{\partial w}{\partial T}\right)_p \frac{\Delta T}{w}\right]^2} \quad (4.14)$$

Hierbei war die Luftdruckschwankung Δp kleiner als 3 kPa. Die relative Unsicherheit in der Schallgeschwindigkeit der Kalibriersubstanz Wasser beträgt nach CHEN & MILLERO [9] $1.4 \cdot 10^{-4}$. Die Druckabhängigkeit $(\partial w / \partial p)_T$ beträgt $0.017 \text{ m s}^{-1} \text{ MPa}^{-1}$, und die Temperaturabhängigkeit $(\partial w / \partial T)_p$ beträgt $3 \text{ m s}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Mit den Meßunsicherheiten der Frequenz v und der Temperatur T (vgl. Kap. 5.1 und Kap. 5.2) erhält man für die relative Unsicherheit der Bezugslänge

$$\frac{\Delta L_0}{L_0} = 4 \cdot 10^{-4} \quad , \quad (4.15)$$

während das Vertrauensintervall der statistischen Auswertung $2 \cdot 10^{-4}$ beträgt (vgl. Kap. 4.1).

Aus der Temperaturabhängigkeit und der Druckabhängigkeit der Schallmeßstrecke L , Gl. (4.6) mit Gl. (4.11),

$$L = L_0 [1 + \alpha(T - T_0) + \beta(p - p_0)] \quad (4.16)$$

folgt für die Unsicherheit ΔL der Schallmeßstrecke:

$$\Delta L = \Delta L_0 [1 + \alpha(T - T_0) + \beta(p - p_0)] + L_0 [\Delta\alpha(T - T_0) + \Delta\beta(p - p_0)] \quad (4.17)$$

Hieraus ergibt sich mit ausreichender Genauigkeit für die relative Unsicherheit:

$$\frac{\Delta L}{L} \approx \frac{\Delta L}{L_0} \approx \left| \frac{\Delta L_0}{L_0} \right| + |\Delta\alpha(T - T_0)| + |\Delta\beta(p - p_0)| \quad (4.18)$$

Die Unsicherheit $\Delta\alpha$ des linearen Ausdehnungskoeffizienten wurde einschließlich des Interpolationsfehlers nach Gl.(4.7) oder Gl. (4.8) zu

$$\Delta\alpha = 0.03 \cdot \alpha \quad (4.19)$$

abgeschätzt.

Da die Druckdehnung der Meßstrecke vernachlässigt wurde (vgl. Kap. 4.3), ist die Unsicherheit $\Delta\beta$ gleich dem Kompressibilitätsfaktor β selbst:

$$\Delta\beta = \beta \quad (4.20)$$

Aus Gl. (4.18) folgt für die relative Unsicherheit der Schallmeßstrecke bei einer maximalen Temperatur von 500 K und einem maximalen Druck von 60 MPa:

$$\frac{\Delta L}{L} = 6 \cdot 10^{-4} \quad (4.21)$$

5. DIE UNSICHERHEITEN DER MESSGRÖSSEN

Bei der Messung physikalischer Größen sind grundsätzlich zwei Arten von Fehlern möglich: systematische Fehler und zufällige Fehler. Man wird bei der Durchführung von Präzisionsmessungen bemüht sein, beide Fehlersorten durch sorgfältige Auswahl der Meßmethode und der Meßinstrumente möglichst klein zu halten. Es ist jedoch nicht möglich, systematische Fehler gänzlich zu vermeiden.

Wie in Kap. 4.4 gezeigt wurde, ergibt sich bedingt durch die Unsicherheiten beim Kalibriervorgang für die temperatur- und druckabhängige Meßstreckenlänge L eine maximale relative Unsicherheit von $6 \cdot 10^{-4}$. Zufällige Fehler ergeben sich zwangsläufig aus den Unsicherheiten einzelner Meßgrößen. Für die wahrscheinliche relative Unsicherheit $\Delta f/f$ einer nicht direkt meßbaren Größe $f(x,y,z)$ ergibt sich nach dem Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz [36] :

$$\frac{\Delta f}{f} = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z}^2 \left(\frac{\Delta x}{f}\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z}^2 \left(\frac{\Delta y}{f}\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y}^2 \left(\frac{\Delta z}{f}\right)^2} \quad (5.1)$$

5.1. Die Unsicherheit der Frequenzmessung

Die Meßfehler bei der Repetitionsfrequenzmessung werden weniger durch die Meßunsicherheiten der Geräte als vom Meßprinzip verursacht. Die relative Unsicherheit $\Delta \nu_S$ des Synthesizers beträgt gemäß der Spezifikation des Herstellers:

$$\Delta \nu_S / \nu = 10^{-5} \quad (5.2)$$

Die Echos, die auf dem Schirm des Oszilloskops erscheinen, zeigen Verzerrungen, die durch Brechung der Schallwellen in der Flüssigkeit, durch Randeffekte und durch Reflektionen innerhalb des Quarzes hervorgerufen werden. Diese Verzerrungen führen zu einer scheinbaren, systematischen Verschiebung Δv_V der konstruktiven Interferenz. Die Größe dieses Meßfehlers, die mit wachsender Schallabsorption in der Flüssigkeit zunimmt, wurde durch vergleichende Messungen [7] zu

$$\Delta v_V/v = 2 \cdot 10^{-4} \quad (5.3)$$

ermittelt.

Die Reproduzierbarkeit Δv_I bei der Einstellung der konstruktiven Interferenz ist sehr stark von der zu vermessenden Substanz abhängig. Diese Unsicherheiten sind mit der gesamten relativen Unsicherheit $\Delta v_{\text{ges}}/v$ in der Frequenzmessung, die sich additiv aus den drei Unsicherheiten zusammensetzt, in Tab. 5.1 aufgeführt. Weitere Fehler, wie z.B. Parallaxenfehler des Oszilloskops sind vernachlässigbar.

Tabelle 5.1: Unsicherheiten bei der Frequenzmessung. Die relativen Unsicherheiten sind auf eine minimale Repetitionsfrequenz von 2200 s^{-1} bezogen.

Stoff	$\Delta v_I/\text{s}^{-1}$	$(\Delta v_{\text{ges}}/v) \cdot 10^4$
R 22	1.0	6.7
Propan	1.5	8.9
n-Butan	1.0	6.7
Acetonitril	0.5	4.4
OMCTS	1.0	6.7

5.2. Die Unsicherheit der Temperaturmessung

Quarzthermometer werden nach den üblichen Methoden kalibriert, z.B. durch Festlegen der Resonanzfrequenz beim Schmelzpunkt des Wassers. Die Langzeitänderungen der Anzeige, bedingt durch die Kristallalterung, lagen in Überprüfungsintervallen von drei Monaten unter 10 mK. Der Kalibrierfehler setzt sich aus der Auflösung von 1 bis 2 mK und einer Unsicherheit von 1 mK für die Realisierung des Schmelzpunktes von Wasser zusammen. Die Gesamtunsicherheit ΔT der Temperaturmessung, die noch zusätzlich einen Hysteresefehler von 20 mK enthält, ergibt sich zu

$$\Delta T = 0.033 \text{ K}, \quad (5.4)$$

wenn die Anzeige des Quarzthermometers um den Linearitätsfehler korrigiert wird. Die vom Hersteller angegebene Temperaturabweichung von dem linearen Zusammenhang zwischen Frequenz und Temperatur, wurde mit zwei Platinwiderstandsthermometern überprüft. Die Unsicherheit dieser Vergleichswerte beträgt 10 mK [4,32]. Bei tiefen Temperaturen mußten die Angaben des Herstellers korrigiert werden. Oberhalb von 230 K lag die Differenz zwischen korrigierter Quarzthermometeranzeige und dem Temperaturmeßwert des Platinwiderstandsthermometers innerhalb der Meßunsicherheit beider Thermometer.

5.3. Die Unsicherheit der Druckmessung

Beide Druckmeßeinrichtungen wurden mit einer Ruska-Präzisionsdruckwaage [32] (maximale Unsicherheit 7 kPa bei 60 MPa) überprüft. Der Hersteller gibt für den Quarzdruckaufnehmer, der bis 34 MPa verwendet werden kann, eine maximale Unsicherheit von $4 \cdot 10^{-4}$ v.E., entsprechend 14 kPa an. Im gesamten Meßbereich war die Abweichung zur Druckwaage einschließlich deren Unsicherheit kleiner als 10 kPa. Für das Hochdruck-

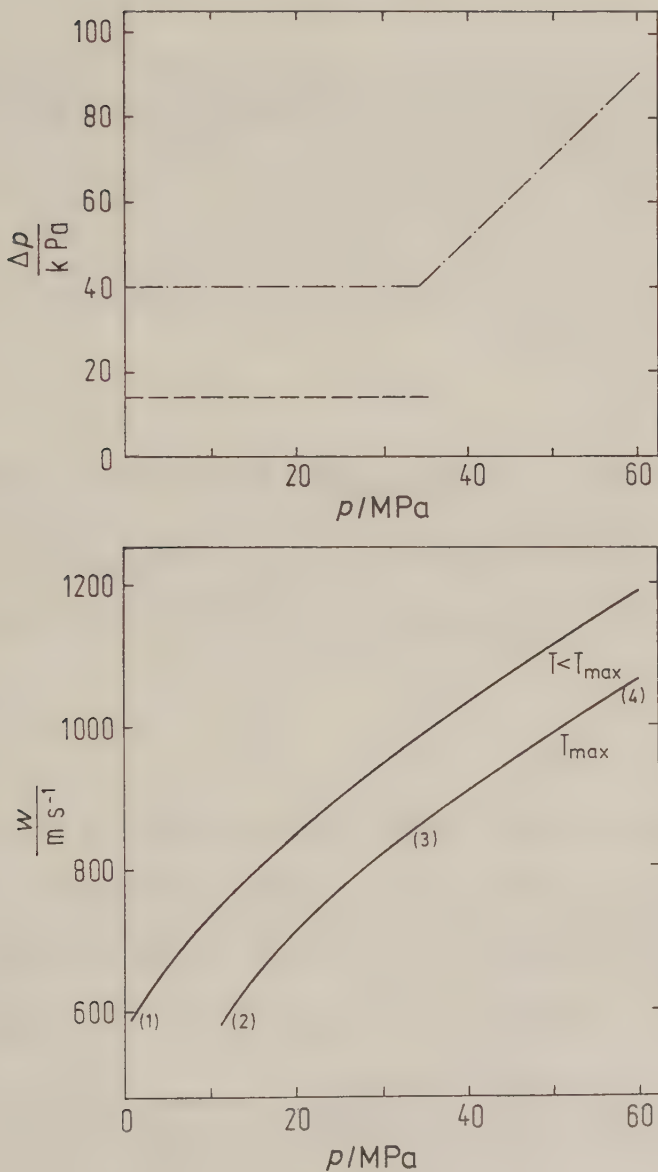


Abb. 5.1: Abhängigkeit der Meßunsicherheit Δp der Druckmessung und der Schallgeschwindigkeit w für zwei Isothermen vom Druck p .

manometer gibt der Hersteller eine Unsicherheit von 10^{-3} v.E., entsprechend 100 kPa an. Die Überprüfung ergab für die Gesamtunsicherheit Δp der Druckmessung folgende zwei Beziehungen:

für $p < 27 \text{ MPa}$:

$$\Delta p = 40 \text{ kPa}, \quad (5.5)$$

für $27 \text{ MPa} < p < 60 \text{ MPa}$:

$$\Delta p = 1.5 \cdot 10^{-3} \cdot p \quad (5.6)$$

Die Versuchssubstanz Propan, deren Schallgeschwindigkeit bei hohen Temperaturen stark temperaturabhängig ist, wurde mit dem Quarzdruckaufnehmer vermessen. Hierdurch konnte die Gesamtunsicherheit der Schallgeschwindigkeitswerte entscheidend verringert werden (vgl. Kap. 5.4). Das Kältemittel R22 konnte als zuletzt vermessene Substanz ebenfalls mit dem neuen Quarzdruckaufnehmer vermessen werden.

5.4. Die Gesamtunsicherheit der Schallgeschwindigkeitsmeßwerte

Die relative Unsicherheit $\Delta w/w$ der Schallgeschwindigkeitsmeßwerte setzt sich aus dem systematischen Fehler $\Delta L/L$ der Meßstreckenlänge und den zufälligen Fehlern bei der Frequenz-, Temperatur- und Druckmessung zusammen:

$$\frac{\Delta w}{w} = \frac{\Delta L}{L} + \sqrt{\left[\frac{\Delta v}{v}\right]^2 + \left[\left(\frac{\partial w}{\partial T}\right)_p \cdot \frac{\Delta T}{w}\right]^2 + \left[\left(\frac{\partial w}{\partial p}\right)_T \cdot \frac{\Delta p}{w}\right]^2} \quad (5.7)$$

Etsprechend Abb. 5.1 gibt es vier Meßpunkte, an denen die Unsicherheit der Schallgeschwindigkeitswerte aufgrund der Unsicherheit der Meßgrößen maximal werden kann. In Tabelle 5.2 sind für die Versuchssubstanzen die Gesamtunsicherheiten für jene Meßpunkte angegeben, bei denen der Maximal-

wert auftritt. Dies ist bei den meisten Substanzen am Anfang der Isotherme $T_{\max}$ der Fall. Lediglich bei Propan ist die Unsicherheit am Meßpunkt (1) bei niedrigerer Temperatur geringfügig größer als am Meßpunkt (2). Bei Verwendung des Heise-Manometers wäre die Gesamtunsicherheit für Propan, das die größte Druckabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit zeigt, auf $2.32 \cdot 10^{-3}$ angestiegen. Für das Kältemittel R22, dessen niedrige Drücke ebenso wie Propan mit dem genaueren Quarzdruckaufnehmer gemessen wurden, tritt die maximale Unsicherheit am Ende der Isotherme $T_{\max}$ auf.

Tabelle 5.2: Gesamtunsicherheit der Schallgeschwindigkeitsmeßwerte

Substanz	R22	Propan	n-Butan	Acetonitril	OMCTS
Meßpunkt	(4)	(1)	(2)	(2)	(2)
$w/m \ s^{-1}$	880	630	620	610	550
$(\Delta L/L) \cdot 10^4$	6	6	6	6	6
$(\Delta v/v) \cdot 10^4$	6.7	8.9	6.7	4.4	6.7
$\Delta T/mK$	33	33	33	33	33
$\Delta p/kPa$	90	14	40	40	40
$-\frac{(\partial w/\partial T)_p}{m/s \ K}$	3.0	6.0	5.4	4.1	3.3
$\frac{(\partial w/\partial p)_T}{m/s \ MPa}$	4.0	22.5	17.4	14.5	12.5
$(\frac{\partial w}{\partial T})_p \cdot \frac{\Delta T}{w} \cdot 10^4$	1.1	3.1	2.9	2.2	2.0
$(\frac{\partial w}{\partial p})_T \cdot \frac{\Delta p}{w} \cdot 10^4$	4.1	5.0	11.2	9.5	9.1
$(\Delta w/w) \cdot 10^3$	1.39	1.68	1.92	1.67	1.75

6. DIE SCHALLGESCHWINDIGKEITSMESSUNGEN

Wie in Kap. 3.2 bereits erwähnt wurde, wurden die Schallgeschwindigkeitsmessungen nur bei 2 MHz ausgeführt, um einen Wechsel des Schwingquarzes im Autoklaven zu vermeiden. Diese Meßfrequenz ist ausreichend niedrig, um bei den Meßsubstanzen keine Relaxationserscheinungen hervorzurufen. Relaxation, die durch eine maximale Absorption angezeigt wird, tritt auf, wenn nach Überschreiten einer Grenzfrequenz die Dichtewelle hinter der Druckwelle fortschreitet. Damit ist verbunden, daß die isentrope Schallgeschwindigkeit w

$$w^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_s \quad (6.1)$$

um ca. 2% auf die Hyperschallgeschwindigkeit anwächst. Zur molekularen Interpretation der Relaxation muß man annehmen, daß ein Gleichgewicht zwischen Zuständen verschiedener Energie und/oder verschiedener Dichte besteht. Dieses Gleichgewicht wird durch die Schallwelle insofern gestört, als sich lokal die Temperatur oder der Druck ändern [18]. Bei n-Butan ist von PIERCY & RAO [25] ein Relaxationsprozeß mit einer Relaxationsfrequenz von 20.5 MHz bei 153 K beobachtet worden, der auf die Anregung eines transgauche Gleichgewichtes zurückgeht. Da zu höheren Temperaturen hin die Relaxationsfrequenz rasch zunimmt (bei 293 K beträgt sie für n-Butan ca. 5000 MHz [25]) und da die Relaxationsfrequenzen der anderen Versuchssubstanzen wesentlich höher liegen, ist gewährleistet, daß mit der Versuchsanlage die isentrope Schallgeschwindigkeit gemessen wurde. Die neuen Meßergebnisse sind in Tab. 10.1 bis 10.5 aufgeführt.

In Tab. 6.1 sind die Temperaturbereiche für die einzelnen Versuchssubstanzen aufgeführt. Die untere Temperaturgrenze ist durch die Schmelztemperatur T_m oder durch die Minimaltemperatur der Versuchsanlage (200 K) gegeben. Die unmittelbare Nähe der Schmelzdruckkurve wurde jedoch gemieden, da die Schallgeschwindigkeitsmessungen durch eine mögliche Orientierung der Moleküle verfälscht werden können. Die obere Temperaturgrenze ist durch mehrere Effekte bedingt. Mit steigender Temperatur nimmt die Schallabsorption und der Schallübergangswiderstand zwischen Flüssigkeiten und Schwingquarz zu. Dies führt dazu, daß unterhalb von 500 m/s das erste Minimum der zweiten Echos nicht mehr sicher bestimmt werden kann (vgl. Kap. 3.2).

Da die Schallgeschwindigkeit bei Annäherung an den kritischen Punkt unter diese Minimalgeschwindigkeit fällt, beträgt die Maximaltemperatur 77 bis 92% der kritischen Temperatur T_c .

Tabelle 6.1: Temperaturmeßbereich der Versuchssubstanzen

Stoff	$\frac{T_m}{K}$	$\frac{T_c}{K}$	$\frac{T_{min}}{K}$	$\frac{T_{max}}{K}$	$\frac{T_{max}}{T_c}$
$CHClF_2$	113	369.30	200	300	0.81
C_3H_8	85.48	369.80	200	340	0.92
$n-C_4H_{10}$	134.88	425.16	200	375	0.88
CH_3CN	227.43	547.9	240	475	0.87
OMCTS	290.65	586.5	300	450	0.77

6.1. Die Versuchssubstanzen

Die Flüssigkeiten Acetonitril und OMCTS wurden zur Trocknung mehrere Tage über einem Molekularsieb mit einer Porengröße von 0.4 nm aufbewahrt und dann mit einer Entgasungsapparatur [32] von gelösten Gasen befreit. Die Reinheitsangaben der Flüssigkeiten wurden am Lehrstuhl für Analytische Chemie der Ruhr-Universität Bochum gaschromatographisch mit einem Flammenionisationsdetektor untersucht, während die verflüssigten Gase Propan, n-Butan und R22 im analytischen Labor der Abteilung für Technische Chemie der Universität mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor analysiert wurden.

Vergleichende Schallgeschwindigkeitsmessungen an Acetonitril haben gezeigt, daß die Schallgeschwindigkeit in der Versuchssubstanz BAKER 8004 (Reinheit 99.78%) im Mittel 2 m/s niedriger waren als im MERCK UVASOL 16 (Reinheit 99.99%). Die Schallgeschwindigkeit wird immer dann von den Verunreinigungen beeinflusst, wenn diese eine wesentlich andere Dichte haben als die Versuchssubstanz.

Tabelle 6.2: Die Reinheit der Versuchssubstanzen

Versuchs- substanz	Hersteller	REINHEIT	
		Herstellerangabe in Volumen - %	Gaschromatographie in Flächen - %
CHClF ₂	Dupont	99.95	99.96
C ₃ H ₈	Deutsche L'Air Liquide CH 35	99.95	99.97
n-C ₄ H ₁₀	Deutsche L'Air Liquide CH 35	99.95	99.98
CH ₃ CN	Merck Uvasol 16	>99.7	99.99
OMCTS	Fluka purum 74811	>98	99.98

Die Versuchssubstanz OMCTS wurde einer zusätzlichen Reinigung unterworfen. Nach einer fraktionierten Rektifikation in einer Füllkörperkolonne mit 30 theoretischen Böden bei einem Rücklaufverhältnis 30:1 wurde die Versuchssubstanz zweimal teilweise kristallisiert, wobei jedes Mal die flüssige Phase verworfen wurde. Die anschließende gaschromatographische Untersuchung ergab, daß die Verunreinigungen auf 0.02% reduziert worden waren. Die Schmelztemperatur wurde in guter Übereinstimmung mit der Literatur zu 290.65 K ermittelt (vgl. [24]).

6.2. Die Auswertung der Meßergebnisse

Für jeden Versuchsstoff wurde an alle Schallgeschwindigkeiten w , die bei Drücken bis zu 60 MPa in dem erwähnten Temperaturbereich gemessen worden waren, ein Polynom

$$\frac{w(p,T)}{\text{m s}^{-1}} = \sum_{i=0}^4 \sum_{j=0}^4 a_{ij} \left(\frac{p}{\text{MPa}}\right)^i \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^j \quad (6.2)$$

angepaßt. Die Koeffizienten a_{ij} , die in Tabelle 10.6 bis 10.10 aufgeführt sind, wurden mit der absoluten Fehlerquadratmethode berechnet [36]. In Tab. 6.3 ist die Anzahl M der Meßpunkte, die Standardabweichung σ

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (w_m - w_b)^2}{M - N}} \quad (6.3)$$

w_m : gemessene Schallgeschwindigkeit

w_b : berechnete Schallgeschwindigkeit

N : Anzahl der Koeffizienten ($N=25$)

und der mittlere absolute Fehler d

$$d = \frac{\sum |w_m - w_b|}{M} \quad (6.4)$$

aufgeführt.

Tabelle 6.3: Statistische Größen bei der Anpassung von Gl. (6.2)

Stoff	M	$\frac{\sigma}{\text{m s}^{-1}}$	$\frac{d}{\text{m s}^{-1}}$
R22	116	0.83	0.62
Propan	241	1.09	0.85
n-Butan	249	0.99	0.76
Acetonitril	260	0.83	0.64
OMCTS	135	1.12	0.82

Da der Dampfdruck und die Siededichte eines Stoffes reine Temperaturfunktionen sind, ist es zweckmäßig, die Schallgeschwindigkeit w_σ entlang der Siedelinie nur in Abhängigkeit von der Temperatur darzustellen:

$$\frac{w_\sigma(T)}{\text{m s}^{-1}} = \sum_{k=0}^K b_k \left(\frac{T}{K}\right)^k \quad (6.5)$$

Die Koeffizienten b_k (siehe Tab. 10.11) wurden ebenfalls mit der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme berechnet. Die Standardabweichung σ

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (w_m - w_b)^2}{M-K-1}} \quad (6.6)$$

durchläuft mit wachsendem Polynomgrad K ein relatives Minimum, während der mittlere absolute Fehler d weiter abnimmt.

Tabelle 6.4: Statistische Größen bei der Anpassung von Gl. (6.5)

Stoff	M	$\frac{\sigma}{\text{m s}^{-1}}$	$\frac{d}{\text{m s}^{-1}}$
R22	10	0.64	0.48
Propan	21	0.90	0.67
n-Butan	20	0.72	0.98
Acetonitril	27	0.56	0.38
OMCTS	18	0.54	0.37

Obwohl das erste relative Minimum in der Standardabweichung stoffspezifisch bei $K = 3$ oder $K = 4$ auftritt, wurde als Polynomgrad einheitlich $K = 3$ gewählt. Diese Wahl hat einen weiteren Vorteil. Bedingt durch die prinzipielle Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit läßt sich Gl. (6.5) mit ungeradem Polynomgrad über einen größeren Temperaturbereich extrapolieren als mit geradem Polynomgrad. Denn der Graph der Funktion $w_\sigma(T)$ mit dem Polynomgrad $K = 3$, $b_2 > 0$ und $b_3 < 0$ besitzt den charakteristischen S-förmigen Verlauf. Da für R22 nur ein kleiner Temperaturbereich vermessen werden konnte, wurde an diese Meßwerte eine Regressionsgerade ($K=1$) angepaßt.

6.3. Die Diskussion der Meßergebnisse

Die neu gemessenen Schallgeschwindigkeiten (vgl. Kap. 10) wurden mit den bereits veröffentlichten Meßreihen verglichen. Als Referenzgleichung dienten die Gl. (6.2) und Gl. (6.5). Bei den Substanzen R22, Acetonitril und OMCTS gibt es nur Vergleichsdaten, die bei Dampfdruck oder Atmosphärendruck gemessen wurden. Die Literaturdaten, die bei Atmosphärendruck gemessen wurden, werden ebenfalls mit Gl. (6.5) verglichen; die Druckkorrektur ist kleiner als 0.03% und wurde nicht berücksichtigt, da sie in den meisten Fällen wesentlich kleiner ist als die angegebene Meßunsicherheit.

Für Difluorchlormethan, n-Butan, Acetonitril und Octamethylcyclotetrasiloxan werden die absoluten Abweichungen der eigenen Meßwerte bis 60 MPa in den Abb. 6.2, 6.15, 6.18 und 6.20 dargestellt. Die neuen Meßwerte für Propan bis 60 MPa wurden mit den Literaturdaten verglichen und die relativen Abweichungen ausführlich in den Abb. 6.4 bis 6.12 dargestellt.

Bei 260 K wurde die Reproduzierbarkeit der eigenen Schallgeschwindigkeitsmessungen für verschiedene Füllungen bei Propan, n-Butan und Acetonitril mit beiden Meßzellen untersucht (vgl. Abb. 6.7, 6.14 und 6.16). Für Propan und Acetonitril beträgt die Streubreite der eigenen Meßwerte ca. 0.1%. Eine bessere Reproduzierbarkeit kann man kaum erwarten, da bei beiden Meßzellen ein maximaler Längenfehler von je $6 \cdot 10^{-4}$ (vgl. Kap. 4.4) auftreten kann. Ein systematischer Fehler zwischen den beiden Autoklaven konnte beim Vergleich aller Substanzen nicht festgestellt werden. Die wesentlich größere Streubreite von 0.25% bei n-Butan wurde vermutlich durch die unterschiedlichen Füllungen hervorgerufen. Eine Isotherme (Δ) zeigt oberhalb von 40 MPa zu niedrige Werte. Hierbei ist wahrscheinlich das Ausgleichsgefäß nicht ausreichend mit Substanz gefüllt gewesen (vgl. Kap. 3.5), so daß oberhalb 40 MPa Stickstoff in die Meßzelle eintreten konnte. Zwei Isothermen (x und z) sind mit der gleichen Füllung gemessen worden, wobei die Substanz bewußt für 7 Tage in der Meßzelle verblieb. Während dieser Zeit konnte Stickstoff vom Ausgleichsgefäß in die Meßzelle diffundieren und so zu geringfügigen Verunreinigungen führen. Normalerweise wurde die Meßsubstanz nach 3 Tagen erneuert. Diese zum Teil bewußt herbeigeführten negativen Einflüsse haben zu einer wesentlich größeren Streubreite geführt, die als Reproduzierbarkeit unter schlechtesten Bedingungen gelten kann.

6.3.1. Die Schallgeschwindigkeit in Difluorchlormethan (R22)

In R22 sind von MEYER [22] Schallgeschwindigkeiten zwischen 198.15 und 225.75 K bei 0.098067 MPa mit einer Genauigkeit von 0.15% gemessen worden. Die Abweichungen zwischen diesen Werten und den neu gemessenen Schallgeschwindigkeiten liegen innerhalb der Gesamtunsicherheit beider Meßreihen (vgl. Abb. 6.1). Eine Ausnahme bilden die Meßpunkte von MEYER bei 198.15 K, für deren Vergleich Gl. (6.5) extrapoliert wurde.

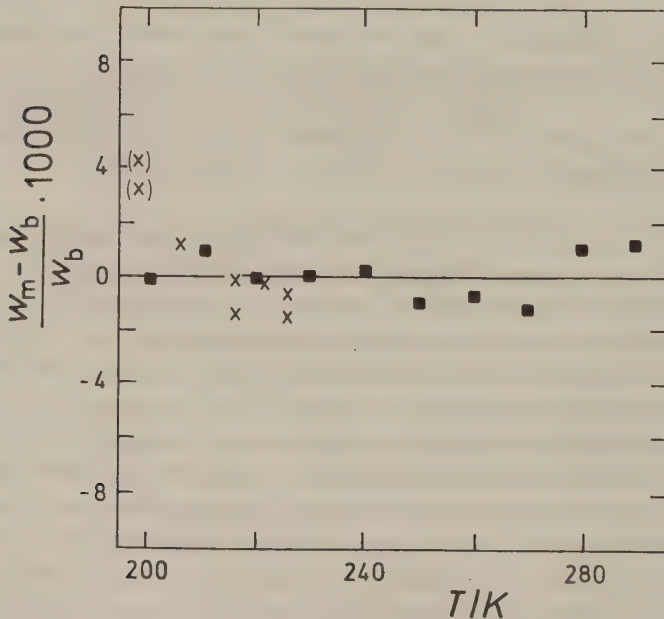


Abb. 6.1: Relative Abweichungen der gemessenen Schallgeschwindigkeiten w_m für Difluorchlormethan von den berechneten Werten w_b aus Gl. (6.5). ■, eigene Meßwerte unter Dampfdruck (Amagnit-Autoklav; ×, MEYER[22] bei 0.098067 MPa.

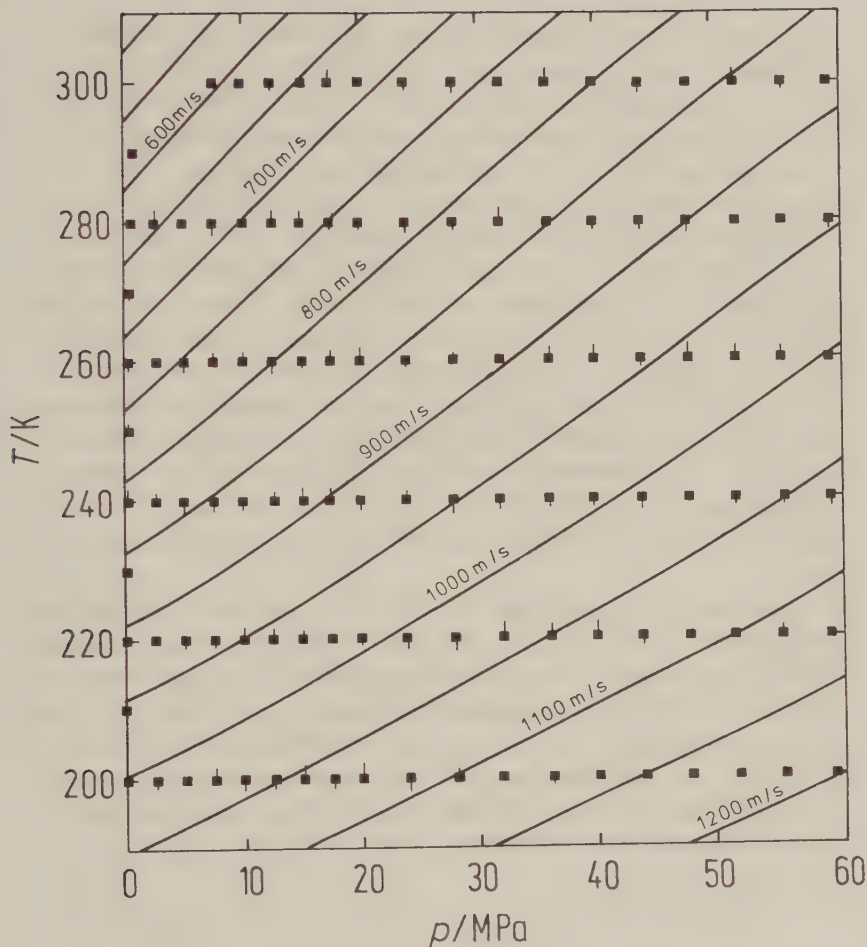


Abb. 6.2: Abweichungen der gemessenen Schallgeschwindigkeiten w_m für Difluorchlormethan von den berechneten Werten w_b aus Gl. (6.2) mit Kurven konstanter Schallgeschwindigkeit. Ein stehendes Fähnchen mit der Seitenlänge eines Quadrates entspricht einer positiven Differenz $w_m - w_b$ von 0.8 m s^{-1} . ■, eigene Meßwerte (Amagrit-Autoklav).

6.3.2. Die Schallgeschwindigkeit in Propan

An Propan wurden Präzisionsmessungen von YOUNGLOVE [35] zwischen 90 und 300 K und für Drücke bis 34 MPa ausgeführt. Die Unsicherheit wird von YOUNGLOVE zu 0.05% abgeschätzt. Damit ist diese Meßreihe die einzige, die über einen vergleichbar großen Temperatur- und Druckbereich mit größerer Genauigkeit als die eigenen Meßwerte aufgenommen wurde. Von LACAM [20] wurden Schallgeschwindigkeiten zwischen 298.15 und 498.15 K und für Drücke bis 101 MPa gemessen. LACAM schätzt die Unsicherheit seiner Meßwerte zu 0.3% ohne die Unsicherheiten der Temperatur- und Druckmessung. Die Gesamtunsicherheit dürfte bei 1% liegen. Die Übereinstimmung der neuen Meßwerte mit diesen zwei Autoren liegt mit wenigen Ausnahmen innerhalb der Meßgenauigkeit. In die Abbildungen 6.10 und 6.11 wurden zusätzlich die Abweichungen der Schallgeschwindigkeitswerte eingetragen, die von GOODWIN & HAYNES [14] aus einer Zustandsgleichung (vgl. Kap. 2.2.) berechnet wurden. Die berechneten Werte von GOODWIN & HAYNES haben bei 298.15 K und 323.15 K für niedrige Drücke eine zu geringe und für Drücke größer als 20 MPa eine zu starke Druckabhängigkeit.

Schallgeschwindigkeiten auf der Siedelinie sind außer von YOUNGLOVE zwischen 90 und 290 K von RAO [27] zwischen 143.15 und 228.15 K gemessen worden. Der Vergleich zeigt, daß die neuen Meßwerte mit den Literaturwerten von YOUNGLOVE mit Ausnahme der Meßpunkte bei 210 und 270 K innerhalb der Meßgenauigkeiten übereinstimmen. Die Abweichungen der Meßwerte von RAO zu Gl. (6.5) betragen -14%. Die berechneten Werte von GOODWIN & HAYNES längs der Siedelinie haben eine zu starke Temperaturabhängigkeit. Die Abweichungen betragen bei 200 K -3.1% und bei 325 K -0.6% (vgl. Abb. 6.3).

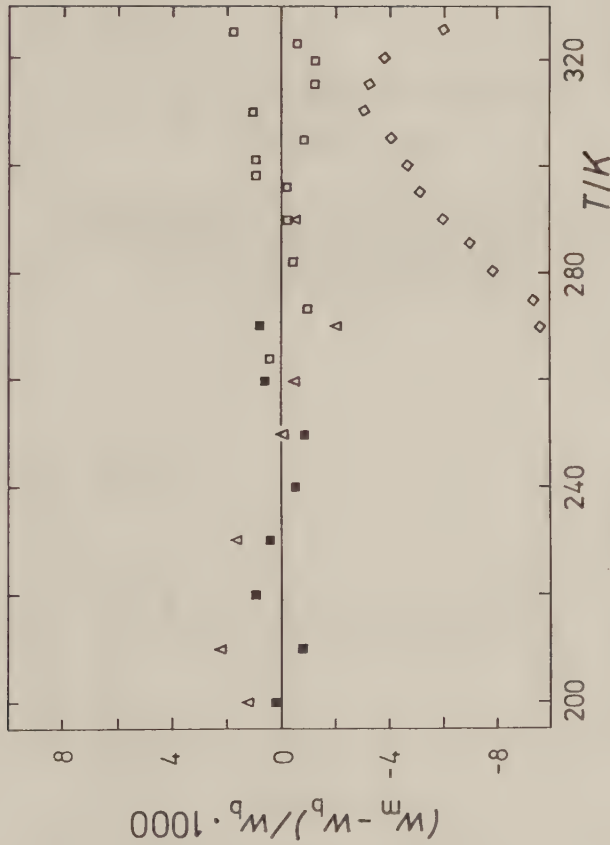


Abb. 6.3: Relative Abweichungen der gemessenen Schallgeschwindigkeiten w_m für Propan von den berechneten Werten w_b aus Gl. (6.5). $\blacksquare$ eigene Meßwerte (Amagat-Autoklav); $\square$, eigene Meßwerte (Nimonic-Autoklav); Δ , YOUNGLOVE [35]; $\diamond$, GOODWIN & HAYNES [14] (aus einer Zustandsgleichung berechnete Werte). Alle Meßwerte bei Dampfdruck.

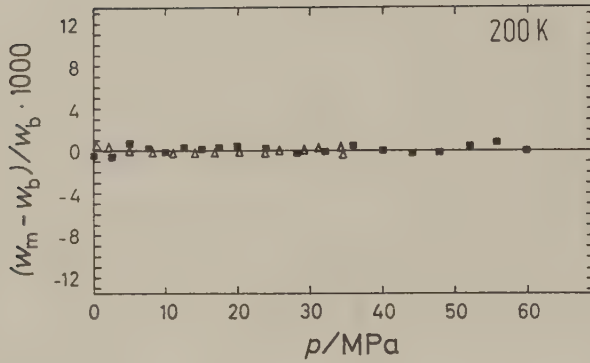


Abb. 6.4: Relative Abweichungen der gemessenen Schallgeschwindigkeiten w_m für Propan bei 200 K von den berechneten w_b Werten aus Gl. (6.2). ■, eigene Meßwerte (Amagnit-Autoklav); △, YOUNGLOVE [35].

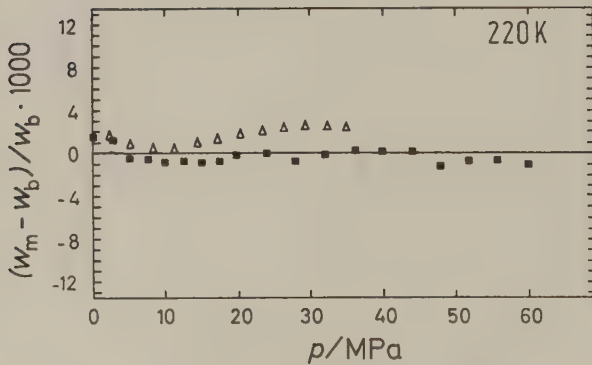


Abb. 6.5: Relative Abweichungen der gemessenen Schallgeschwindigkeiten w_m für Propan bei 220 K von den berechneten w_b Werten aus Gl. (6.2). ■, eigene Meßwerte (Amagnit-Autoklav); △, YOUNGLOVE [35].

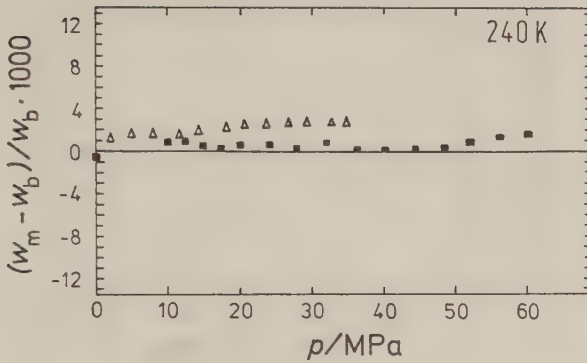


Abb. 6.6: Relative Abweichungen der gemessenen Schallgeschwindigkeiten w_m für Propan bei 240 K von den berechneten w_b Werten aus Gl. (6.2).
 ■, eigene Meßwerte (Amagnit-Autoklav);
 Δ, YOUNGLOVE [35].

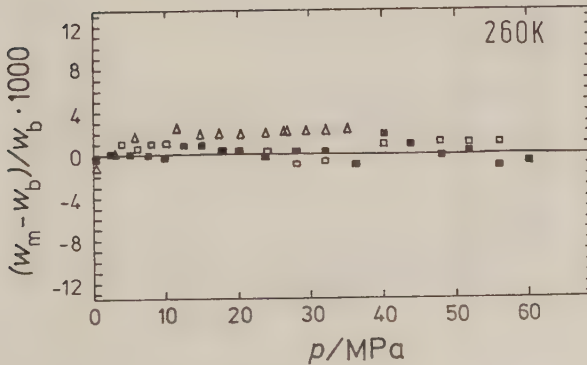


Abb. 6.7: Relative Abweichungen der gemessenen Schallgeschwindigkeiten w_m für Propan bei 260 K von den berechneten w_b Werten aus Gl. (6.2).
 ■, eigene Meßwerte (Amagnit-Autoklav);
 □, eigene Meßwerte (Nimonic-Autoklav);
 Δ, YOUNGLOVE [35].

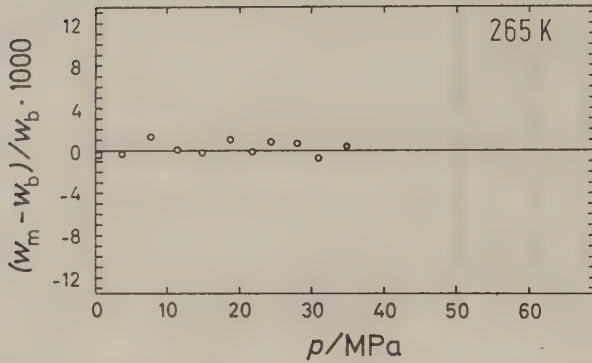


Abb. 6.8: Relative Abweichungen der gemessenen Schallgeschwindigkeiten w_m für Propan bei 265 K von den berechneten Werten w_b aus Gl. (6.2). o, eigene Meßwerte (Nimonic-Autoklav und Heise-Manometer).

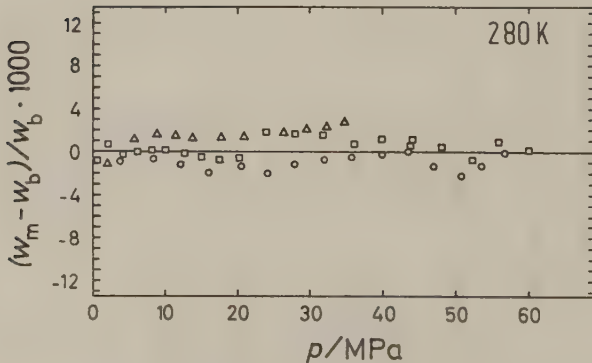


Abb. 6.9: Relative Abweichungen der gemessenen Schallgeschwindigkeiten w_m für Propan bei 280 K von den berechneten Werten w_b aus Gl. (6.2). □, eigene Meßwerte (Nimonic-Autoklav und Quarzdruckaufnehmer); o, eigene Meßwerte (Nimonic-Autoklav und Heise-Manometer); Δ, YOUNGLOVE [35].

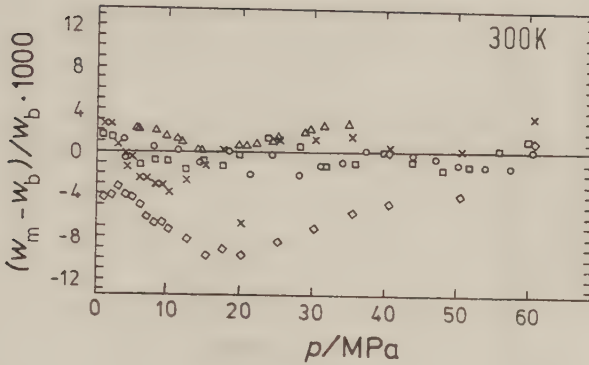


Abb. 6.10: Relative Abweichungen der gemessenen Schallgeschwindigkeiten w_m für Propan bei 300 K von den berechneten Werten w_b aus Gl. (6.2). $\square$, eigene Meßwerte (Nimonic-Autoklav und Quarzdruckaufnehmer); $\circ$, eigene Meßwerte (Nimonic-Autoklav und Heise-Manometer); $\times$, LACAM [20]; $\diamond$, GOODWIN & HAYNES [14] (aus einer Zustandsgleichung berechnet); Δ , YOUNGLOVE [35].

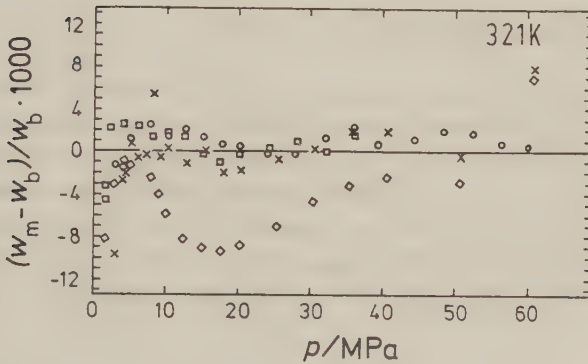


Abb. 6.11: Relative Abweichungen der gemessenen Schallgeschwindigkeiten w_m für Propan bei 321 K von den berechneten Werten w_b aus Gl. (6.2). $\square$, eigene Meßwerte (Nimonic-Autoklav und Quarzdruckaufnehmer); $\circ$, eigene Meßwerte (Nimonic-Autoklav und Heise-Manometer); $\times$, LACAM [20]; $\diamond$, GOODWIN & HAYNES [14] (aus einer Zustandsgleichung berechnet).

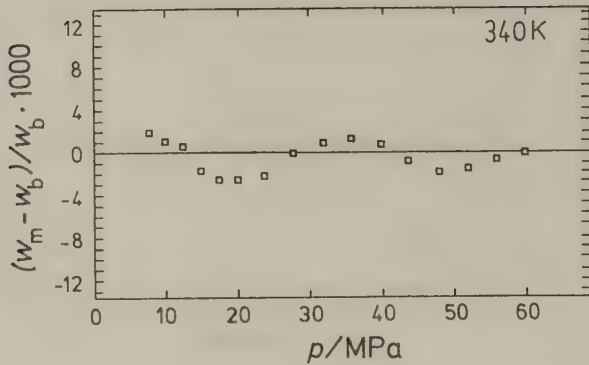


Abb. 6.12: Relative Abweichungen der gemessenen Schallgeschwindigkeiten w_m für Propan bei 340 K von den berechneten w_b Werten w_b aus Gl. (6.2). $\square$, eigene Meßwerte (Nimonic-Autoklav und Quarzdruckaufnehmer).

6.3.3. Die Schallgeschwindigkeiten in n-Butan

Die Schallgeschwindigkeiten, die von RAO [27] längs der Siedelinie zwischen 143.15 und 268.15 K gemessen wurden, sind für Temperaturen oberhalb 200 K ca. 2.5% höher als die neuen Meßwerte. Die von HAYNES & GOODWIN [15] berechneten Schallgeschwindigkeiten längs der Siedelinie stimmen oberhalb 320 K mit den neu gemessenen Daten innerhalb der Meßgenauigkeit überein. Die Abweichungen werden jedoch zu tiefen Temperaturen zunehmend negativ; bei 200 K beträgt die Abweichung -3.1% (vgl. Abb. 6.13).

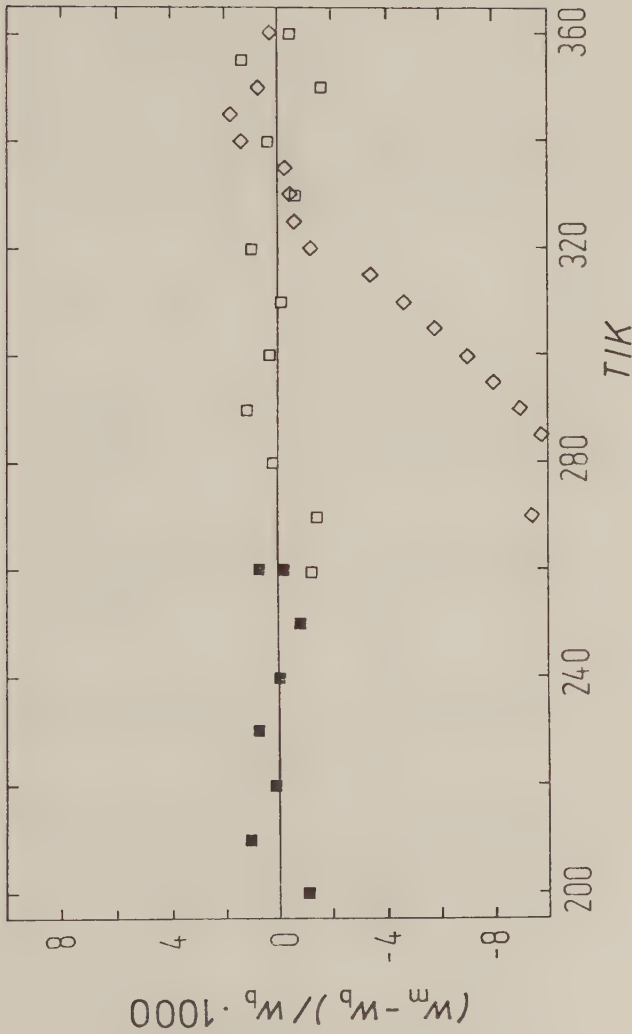


Abb. 6.15: Relative Abweichungen der gemessenen Schallgeschwindigkeiten w_m für n-Butan unter Dampfdruck von den berechneten Werten w_b aus Gl. (6.5).
 ■, eigene Meßwerte (Amagat-Autoklav); □, eigene Meßwerte (Nimonic-Autoklav); ◇, HAYNES & GOODWIN [15] (aus einer Zustandsgleichung berechnet).

M'HIRSI [23] hat Schallgeschwindigkeiten zwischen 310.93 und 510.95 K und bis zu Drücken von 90 MPa mit einer Unsicherheit von 1% gemessen. Diese Meßwerte, die aus einem photographisch vergrößerten Diagramm abgelesen wurden, liegen 0.5 bis 5% höher als Gl. (6.2). Die Schallgeschwindigkeiten, die HAYNES & GOODWIN mit einer Zustandsgleichung für die Flüssigkeit berechnete, stimmen bei 350 K mit den neuen Meßwerten innerhalb $\pm 0.3\%$ überein. Zu tieferen Temperaturen hin werden die Abweichungen zunehmend negativ. Bei 200 K betragen die Abweichungen -3%. Alle Werte zeigen jedoch nahezu die gleiche Druckabhängigkeit wie die neuen Meßwerte, so daß bei 60 MPa die Abweichungen denen auf der Siedelinie entsprechen.

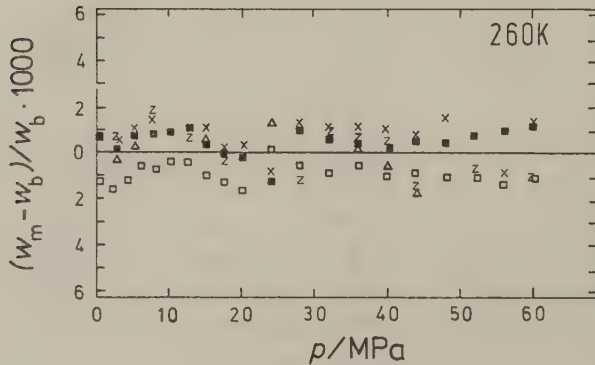


Abb. 6.14: Relative Abweichungen der gemessenen Schallgeschwindigkeiten w_m für n-Butan bei 260 K von den berechneten Werten w_b aus Gl. (6.2).
 $\square$, eigene Meßwerte (Nimonic-Autoklav);
 $\blacksquare$, Δ , $\times$, z , eigene Meßwerte (Amagnit-Autoklav).

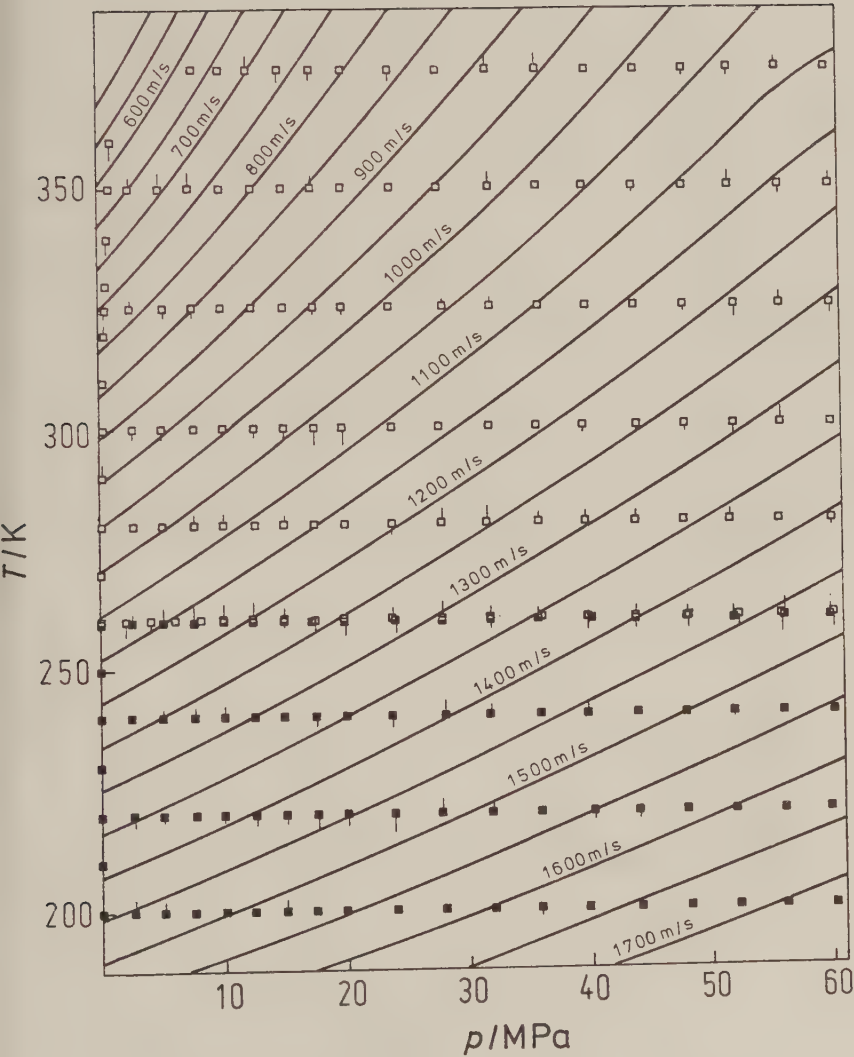


Abb. 6.15: Abweichungen der gemessenen Schallgeschwindigkeiten w_m für n-Butan von den berechneten Werten w_b aus Gl. (6.2) mit Kurven konstanter Schallgeschwindigkeit. Ein stehendes Fähnchen mit der Seitenlänge eines Quadrates entspricht einer positiven Differenz $w_m - w_b$ von 0.8 m/s. $\square$, eigene Meßwerte (Nimonic-Autoklav); $\blacksquare$, eigene Meßwerte (Amagnit-Autoklav).

6.3.4. Die Schallgeschwindigkeit in Acetonitril

Für Acetonitril gibt es in der Literatur eine Reihe von Vergleichswerten für die Schallgeschwindigkeit bei Atmosphärendruck. Die Meßwerte von LAGEMANN et al. [21] zwischen 273.15 und 333.15 K liegen ca. 0.5% zu hoch. SCHAAFFS & SHENODA [30] geben bei 293.15 K den gleichen Wert wie ALTENBURG [2] an, der 0.15% zu hoch liegt. Die Meßwerte von BLANDAMER et al. [6] bei 273.3 und 308.15 K liegen ca. 0.6% höher als Gl. (6.5). Der Meßwert bei 298 K weicht um 1.8% ab, obwohl die angegebene Meßunsicherheit 0.5% beträgt. Die Abweichung der ebenfalls gemessenen Schallgeschwindigkeit von Wasser zu den Meßwerten von DEL GROSSO & MADER [11] entspricht tatsächlich der angegebenen Meßunsicherheit. Die Abweichung des 298 K-Punktes bleibt unerklärlich. Der Meßwert von PRASAD et al. [26] bei 303.15 K liegt ca. 0.6% zu tief. In Abb. 6.16 wurden zusätzlich zu den eigenen Meßwerten längs der Siedelinie, die von 240 bis 470 K in 10 K-Schritten aufgenommen wurden, die Abweichungen der Meßwerte eingezeichnet, die bei Atmosphärendruck zwischen 288.15 und 313.15 K in 5 K-Schritten aufgenommen wurden. Die Abweichungen (vgl. Abb. 6.17) sind kleiner als 0.1% verglichen mit Gl. (6.5).

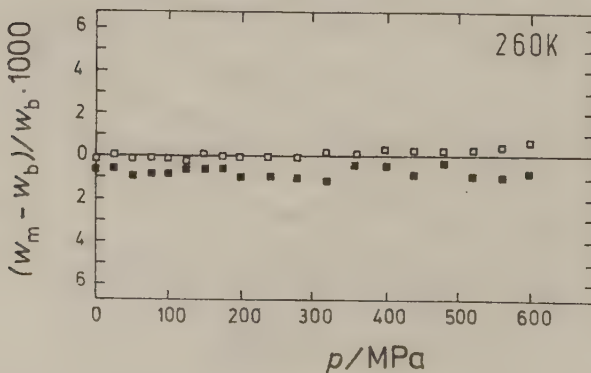


Abb. 6.16: Relative Abweichungen der gemessenen Schallgeschwindigkeiten w_m für Acetonitril bei 260 K von den berechneten Werten w_b aus Gl. (6.2). □, eigene Meßwerte (Nimonic-Autoklav); ■, eigene Meßwerte (Amagnit-Autoklav).

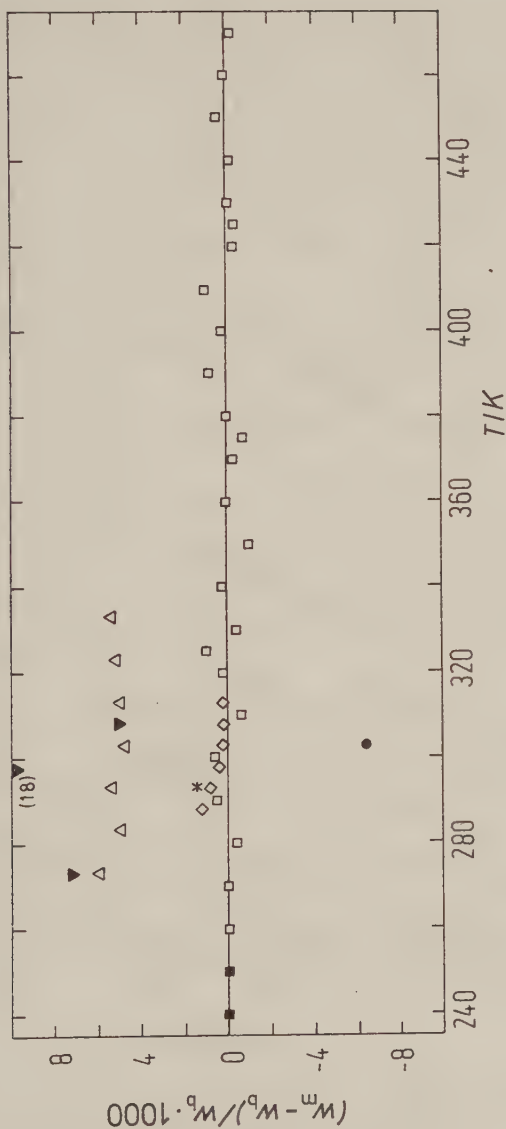


Abb. 6.17: Relative Abweichungen der gemessenen Schallgeschwindigkeiten w_m für Acetonitril von den berechneten Werten w_b aus Gl. (6.5). ■, eigene Meßwerte unter Dampfdruck (Amagnit-Autoklav); □, eigene Meßwerte unter Dampfdruck (Nimonic-Autoklav); △, eigene Meßwerte bei 0,1 MPa (Nimonic-Autoklav); ♦, Lagemann et al. [21]; ×, Schraffs & Shenoda [30]; +, Altenburg [2]; ▼, Blandamer et al. [6]; ●, Prasad et al. [26].

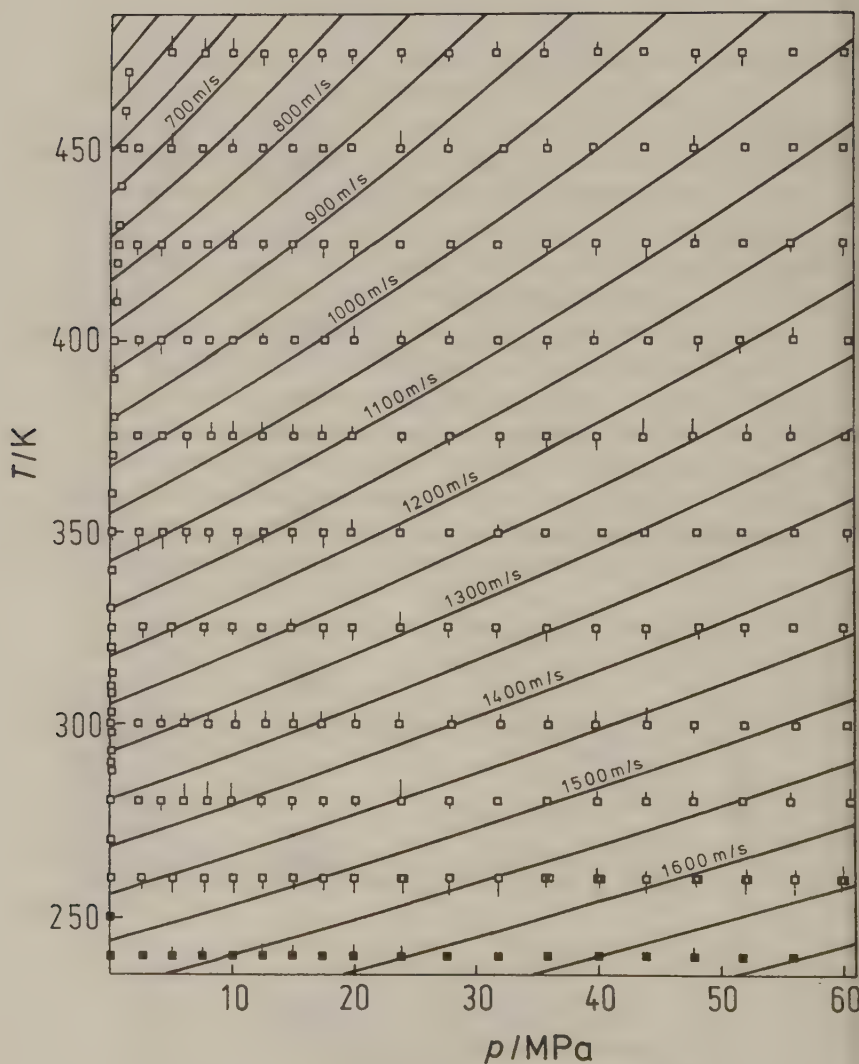


Abb. 6.10: Abweichungen der gemessenen Schallgeschwindigkeiten w_m für Acetonitril von den berechneten Werten w_b aus Gl. (6.2) mit Kurven konstanter Schallgeschwindigkeit. Ein stehendes Fähnchen mit der Seitenlänge eines Quadrates entspricht einer positiven Differenz $w_m - w_b$ von 0.8 m/s. □, eigene Meßwerte (Nimonic-Autoklav); ■, eigene Meßwerte (Amagnit-Autoklav).

6.3.5 Die Schallgeschwindigkeit in Octamethylcyclotetrasiloxan (OMCTS)

Die Schallgeschwindigkeit in OMCTS stimmt bei 303.15 K sehr gut mit dem von GOLIK & CHOLPAN [13] angegebenen Wert von 901 m s^{-1} überein (vgl. Abb. 6.19). Die neu gemessene Schallgeschwindigkeit beträgt bei 303.146 K 900.84 m s^{-1} und weicht von Gl. (6.2) um 0.29 m s^{-1} und von Gl. (6.5) um -0.21 m s^{-1} ab.

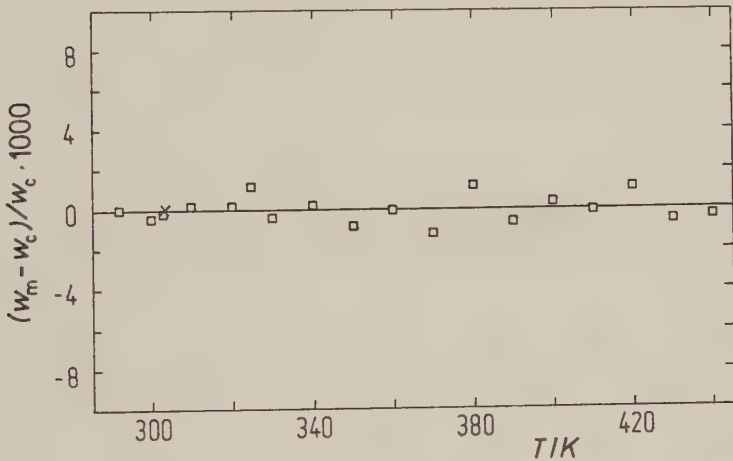


Abb. 6.19: Relative Abweichungen der gemessenen Schallgeschwindigkeiten w_m für Octamethylcyclotetrasiloxan von den berechneten Werten w_b aus Gl. (6.5). □, eigene Meßwerte unter Dampfdruck (Nimonic-Autoklav); ×, GOLIK & CHOLPAN [13].

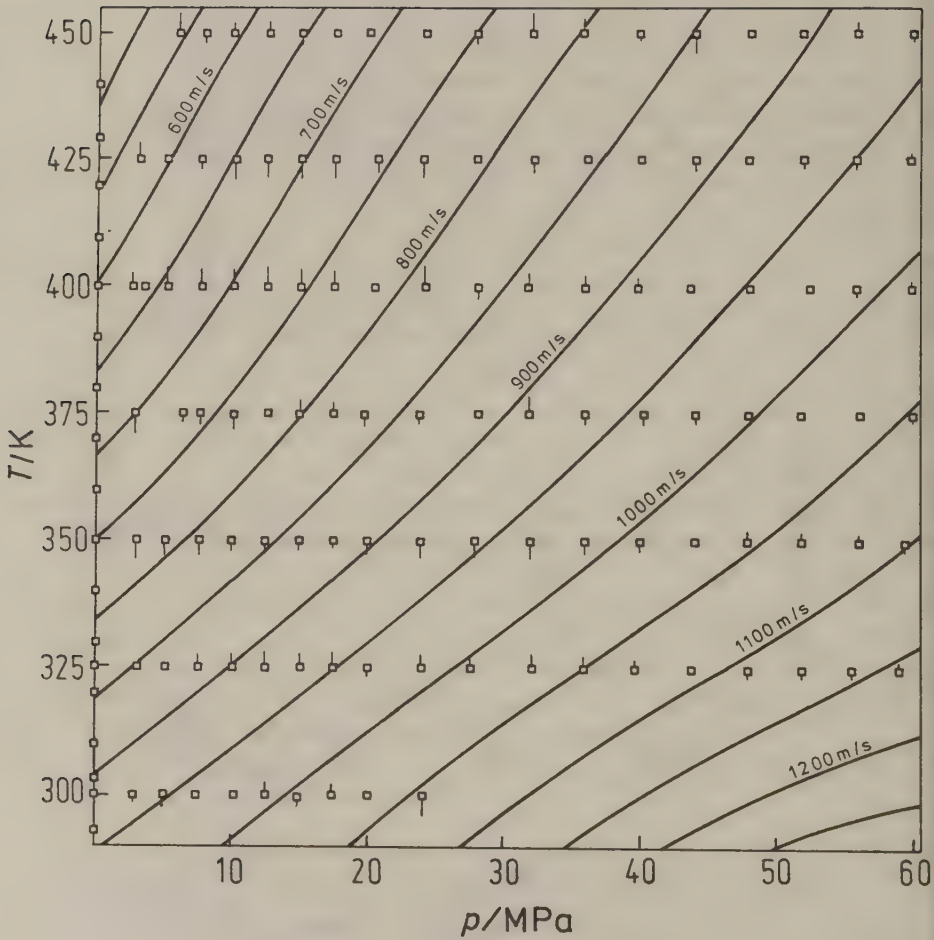


Abb. 6.20: Abweichungen der gemessenen Schallgeschwindigkeiten w_m für Octamethylcyclotetrasiloxan von den berechneten Werten w_b aus Gl. (6.2) mit Kurven konstanter Schallgeschwindigkeit. Ein stehendes Fähnchen mit der Seitenlänge eines Quadrates entspricht einer positiven Differenz $w_m - w_b$ von 0.8 m/s. $\square$, eigene Meßwerte (Nimonic-Autoklav).

7. RESIDUELLE ZUSTANDSGRÖSSEN

Im folgenden soll eine Berechnungsmethode wiedergegeben werden, mit der residuelle Zustandsgrößen in der Flüssigkeit berechnet werden können. Diese Methode wurde bereits für Benzol zwischen 300 und 465 K und Drücken bis zu 60 MPa erfolgreich angewendet [19].

Residuelle Zustandsgrößen sind u.a: von Bedeutung, wenn man thermodynamische Zustandsgrößen auf der Basis der intermolekularen Kräfte betrachten will. Durch eine residuelle Zustandsgröße wird die Differenz eines fluiden Zustandspunktes bei der Temperatur T und beim Volumen v und dem Zustand des idealen Gases bei gleicher Temperatur und bei gleichem Volumen v beschrieben. Allgemein ist die residuelle Zustandsgröße x^* einer beliebigen Zustandsgröße x wie folgt definiert [28] :

$$x^*(v,T) = \int_{\infty}^v \left[\left(\frac{\partial x}{\partial v} \right)_T - \left(\frac{\partial x^0}{\partial v} \right)_T \right] dv, \quad (7.1)$$

wobei x^0 die entsprechende Zustandsgröße des idealen Gases ist. Der so gewählte Referenzzustand des hypothetischen idealen Gases bei gleicher Temperatur und gleichem Volumen ist abhängig vom jeweiligen realen Zustand (v,T) des Systems.

Entsprechend Gl. (7.1) läßt sich eine residuelle Zustandsgröße $x^*(p,T)$ definieren:

$$x^*(p,T) = \int_0^p \left[\left(\frac{\partial x}{\partial p} \right)_T - \left(\frac{\partial x^0}{\partial p} \right)_T \right] dp, \quad (7.2)$$

deren Bezugszustand der des idealen Gases bei gleicher Temperatur T und bei gleichem Druck p ist. Im allgemeinen ist:

$$x^*(v,T) \neq x^*(p,T) \quad (7.3)$$

Denn ausgehend vom Zustandspunkt (p,v,T) eines realen Zustandes ist der Zustandspunkt des hypothetischen idealen Gases bei gleichem Volumen und gleicher Temperatur nicht derselbe, wie der bei gleichem Druck und gleicher Temperatur.

Ist jedoch die Zustandsgröße x^0 des idealen Gases nur temperaturabhängig, wie z.B. die innere Energie u^0 , die Enthalpie h^0 oder die isobare und isochore Wärmekapazität c_p^0 und c_v^0 , dann ist:

$$x^*(v,T) = x^*(p,T) \quad (7.4)$$

Aus der Definitionsgleichung (7.1) folgt für

den residuellen Druck:

$$p^*(v,T) = p - \frac{RT}{v} \quad , \quad (7.5)$$

die residuelle Energie:

$$u^*(v,T) = \int_{\infty}^v \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv \quad , \quad (7.6)$$

die residuelle Entropie:

$$s^*(v,T) = \int_{\infty}^v \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - \frac{R}{v} \right] dv \quad , \quad (7.7)$$

die residuelle Helmholtz Energie:

$$f^*(v,T) = \int_{\infty}^v \left[\frac{RT}{v} - p \right] dv \quad . \quad (7.8)$$

Weiter gelten folgende Zusammenhänge:

$$u^*(v,T) - f^*(v,T) = h^*(v,T) - g^*(v,T) = T \cdot s^*(v,T) \quad (7.9)$$

$$g^*(v,T) - f^*(v,T) = h^*(v,T) - u^*(v,T) = v \cdot p^*(v,T) \quad (7.10)$$

Bei bekanntem $u^*(v,T)$ und $f^*(v,T)$ lassen sich die wichtigsten residuellen Zustandsgrößen durch einfache mathematische Operationen berechnen.

7.1. Berechnungsmethode für residuelle Zustandsgrößen

Eine residuelle Zustandsgröße für einen flüssigen Zustandspunkt (v, T) läßt sich in drei Schritten berechnen:

1. Schritt: Das Integral Gl. (7.1) wird berechnet von $v = \infty$ bis zum Volumen v'' auf der Taulinie.
2. Schritt: Zum obigen Wert wird ein Δx^* für die isotherme Kondensation addiert, minus einem eventuell auftretenden Wert für die Komprimierung des idealen Gases vom Volumen v'' des gesättigten Gases auf das Volumen v' der gesättigten Flüssigkeit.
3. Schritt: Hinzugefügt wird der Wert, der sich aus dem Integral von dem Volumen v' bis v ergibt.

7.2. Residuelle Zustandsgrößen auf der Taulinie

Setzt man in die Definitionsgleichung (7.1) die Virialzustandsgleichung in der druckexpliziten Form

$$z = 1 + B \cdot p + C \cdot p^2 + \dots \quad (7.11)$$

ein, nachdem man diese nach dem 3. Virialkoeffizienten abgebrochen hat

$$p = \frac{RT}{v} + \frac{B}{v^2} + \frac{C}{v^3} \quad , \quad (7.12)$$

so erhält man für das Gasgebiet, sofern die Virialgleichung das thermische Verhalten richtig beschreibt, die folgenden residuellen Zustandsgrößen.

Für die residuelle innere Energie erhält man:

$$u^*(v,T) = - \frac{RT}{v} T \left(\frac{dB}{dT} \right) - \frac{RT}{2v^2} T \left(\frac{dC}{dT} \right) \quad , \quad (7.13)$$

für die residuelle Entropie:

$$s^*(v,T) = - \frac{R}{v} [B + T \left(\frac{dB}{dT} \right)] - \frac{R}{2v^2} [C + T \left(\frac{dC}{dT} \right)] \quad (7.14)$$

und für die residuelle Helmholtz Energie:

$$f^*(v,T) = \frac{RT}{v} B + \frac{RT}{2v^2} C \quad . \quad (7.15)$$

Zur Berechnung der residuellen Zustandsgrößen $x^*(v'',T)$ auf der Taulinie ist somit die Kenntnis des 2. und 3. Virialkoeffizienten $B(T)$ und $C(T)$ und die Kenntnis des gesättigten Gasvolumens $v''(T)$ erforderlich, das sich gegebenenfalls iterativ aus Gl. (7.12) berechnen läßt. Andererseits läßt sich bei Kenntnis des Dampfdruckes und der Siededichte aus Meßwerten oder einer Gleichung für die Verdampfungsenthalpie Δh_v die Taudichte aus der Gleichung von CLAUSIUS-CLAPEYRON

$$v'' = v' + \frac{\Delta h_v}{T \left(\frac{dp_\sigma}{dT} \right)} \quad (7.16)$$

berechnen. Da in Gl. (7.16) die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes p_σ eingeht, müssen neben der meist sehr genau gemessenen Verdampfungsenthalpie auch extrem genaue Dampfdruckmeßwerte vorliegen.

Für $p < 0.05 p_c$ (längs der Taulinie entspricht dies ca. $T < 0.75 T_c$) läßt sich bei Benzol in den Gl. (7.12) bis (7.15) der Einfluß des 3. Virialkoeffizienten vernachlässigen.

7.3. Residuelle Zustandsgrößen auf der Siedelinie

Um die residuelle Zustandsgröße $x^*(v', T)$ auf der Siedelinie zu erhalten, muß zur residuellen Zustandsgröße $x^*(v'', T)$ auf der Taulinie ein Anteil Δx^* für die isotherme Kondensation berücksichtigt werden.

Gemäß der Definitionsgleichung (7.1) ergibt sich:

$$x^*(v', T) = x^*(v'', T) + \int_{v''}^{v'} \left[\left(\frac{\partial x}{\partial v} \right)_T - \left(\frac{\partial x^0}{\partial v} \right)_T \right] dv \quad (7.17)$$

Berechnet man das Integral für die isotherme Kondensation bei $p = p_\sigma = \text{const.}$, so ergibt sich für die residuelle Helmholtz Energie:

$$f^*(v', T) = f^*(v'', T) + \int_{v''}^{v'} \left[\frac{RT}{v} - p \right] dv \quad (7.18)$$

$$= f^*(v'', T) + RT \ln \frac{v'}{v''} + p_\sigma (v'' - v') \quad , \quad (7.19)$$

für die residuelle innere Energie:

$$u^*(v', T) = u^*(v'', T) + \int_{v''}^{v'} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv \quad (7.20)$$

$$= u^*(v'', T) + \int_{v''}^{v'} T \left(\frac{dp_\sigma}{dT} \right) dv + p_\sigma (v'' - v') \quad (7.21)$$

- oder mit Gl. (7.16) -

$$u^*(v', T) = u^*(v'', T) - \Delta h_v + p_\sigma (v'' - v') \quad (7.22)$$

und für die residuelle Entropie:

$$s^*(v', T) = s^*(v'', T) + \int_{v''}^{v'} \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - \frac{R}{v} \right] dv \quad (7.23)$$

$$= s^*(v'', T) + \int_{v''}^{v'} \left[\left(\frac{dp_\sigma}{dT} \right) dv + R \ln \frac{v''}{v'} \right] \quad (7.24)$$

- oder mit Gl. (7.16) -

$$s^*(v', T) = s^*(v'', T) - \frac{\Delta h_V}{T} + R \ln \frac{v''}{v'} \quad (7.25)$$

Die erwähnte Beispielrechnung für Benzol [19] hat gezeigt, daß die Genauigkeit des Volumens v'' des gesättigten Gases den Wert der Helmholtz Energie $f^*(v', T)$ auf der Siedelinie nicht wesentlich beeinflußt. Diese ist hauptsächlich bestimmt durch den 2. Virialkoeffizienten B und weniger durch den Dampfdruck p_σ und das Volumen v' der gesättigten Flüssigkeit. Die Unsicherheit in $f^*(v', T)$ sollte bei höchster Temperatur 0.1% nicht überschreiten. Die Unsicherheit in der inneren Energie $u^*(v', T)$ und der Entropie $s^*(v', T)$ ist im wesentlichen durch die Unsicherheit der Verdampfungsenthalpie Δh_V bestimmt. Die Unsicherheit von $s^*(v', T)$, die zusätzlich von der Genauigkeit des Volumens v'' des gesättigten Gases abhängt, wurde zu 0.5% bei tiefen und zu 1% bei hohen Temperaturen abgeschätzt. Die Unsicherheit von $u^*(v', T)$ beträgt ca. 0.5%.

Für die weitere Berechnung ist es entscheidend, daß die benutzten Werte bzw. Gleichungen für die Beschreibung des Phasengleichgewichtes konsistent sind. Hier hat die Beispielrechnung ergeben, daß es eine schwierige Herausforderung ist, die Meßwerte für den 2. Virialkoeffizienten, für die Verdampfungsenthalpie, für den Dampfdruck und für die Siededichte innerhalb ihrer Meßgenauigkeit und konsistent im Sinne der Gl. (7.16) wiederzugeben.

7.4. Residuelle Zustandsgrößen in der Flüssigkeit

Zur Berechnung der residuellen Zustandsgrößen gibt es zwei Möglichkeiten:

Weg 1: Berechnung längs einer Isothermen mit Hilfe einer Zustandsgleichung

Weg 2: Berechnung längs einer Isochoren mit Hilfe der isochoren Wärmekapazität

7.4.1. Berechnungsmethode über eine Zustandsgleichung

Ausgehend von den Gl. (7.6) bis (7.8) ergeben sich folgende Berechnungsgleichungen für einen Zustandspunkt (v,T) in der Flüssigkeit für

die residuelle innere Energie

$$u^*(v,T) = u^*(v',T) + \int_{v'}^v \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv \quad , \quad (7.26)$$

die residuelle Entropie:

$$s^*(v,T) = s^*(v',T) + \int_{v'}^v \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - \frac{R}{v} \right] dv \quad , \quad (7.27)$$

die residuelle Helmholtz Energie:

$$f^*(v,T) = f^*(v',T) + \int_{v'}^v \left[\frac{RT}{v} - p \right] dv \quad . \quad (7.28)$$

7.4.2. Berechnungsmethode über isochore Wärmekapazitäten

Ausgehend von einem Zustandspunkt (v, T_1) in der Nähe der Siedelinie, der nach Kap. 7.3 berechnet wurde, ergibt sich nach isochorer Erwärmung für einen Zustandspunkt (v, T) in der Flüssigkeit für

die residuelle innere Energie:

$$u^*(v, T) = u^*(v, T_1) + \int_{T_1}^T c_v^*(T) dT \quad (7.29)$$

$$u^*(v, T) = u^*(v, T_1) + \int_{T_1}^T c_{v(T)} dT - \int_{T_1}^T c_{p(T)}^0 dT + R(T - T_1), \quad (7.30)$$

die residuelle Entropie:

$$s^*(v, T) = s^*(v, T_1) + \int_{T_1}^T \frac{c_v^*(T)}{T} dT \quad (7.31)$$

$$s^*(v, T) = s^*(v, T_1) + \int_{T_1}^T \frac{c_{v(T)}}{T} dT - \int_{T_1}^T \frac{c_{p(T)}^0}{T} dT + R \ln \frac{T}{T_1}, \quad (7.32)$$

die residuelle Helmholtz Energie:

$$f^*(v, T) = f^*(v, T_1) + \int_{T_1}^T c_v^*(T) dT - T \int_{T_1}^T \frac{c_v^*(T)}{T^2} dT - (T - T_1) s^*(v, T_1) \quad (7.33)$$

$$f^*(v, T) = f^*(v, T_1) + \int_{T_1}^T c_{v(T)} dT - T \int_{T_1}^T \frac{c_{v(T)}}{T^2} dT - \int_{T_1}^T c_{p(T)}^0 dT \quad (7.34)$$

$$+ T \int \frac{c_{p(T)}^0}{T} dT + R(T - T_1) - RT \ln \frac{T}{T_1} - (T - T_1) s^*(v, T_1).$$

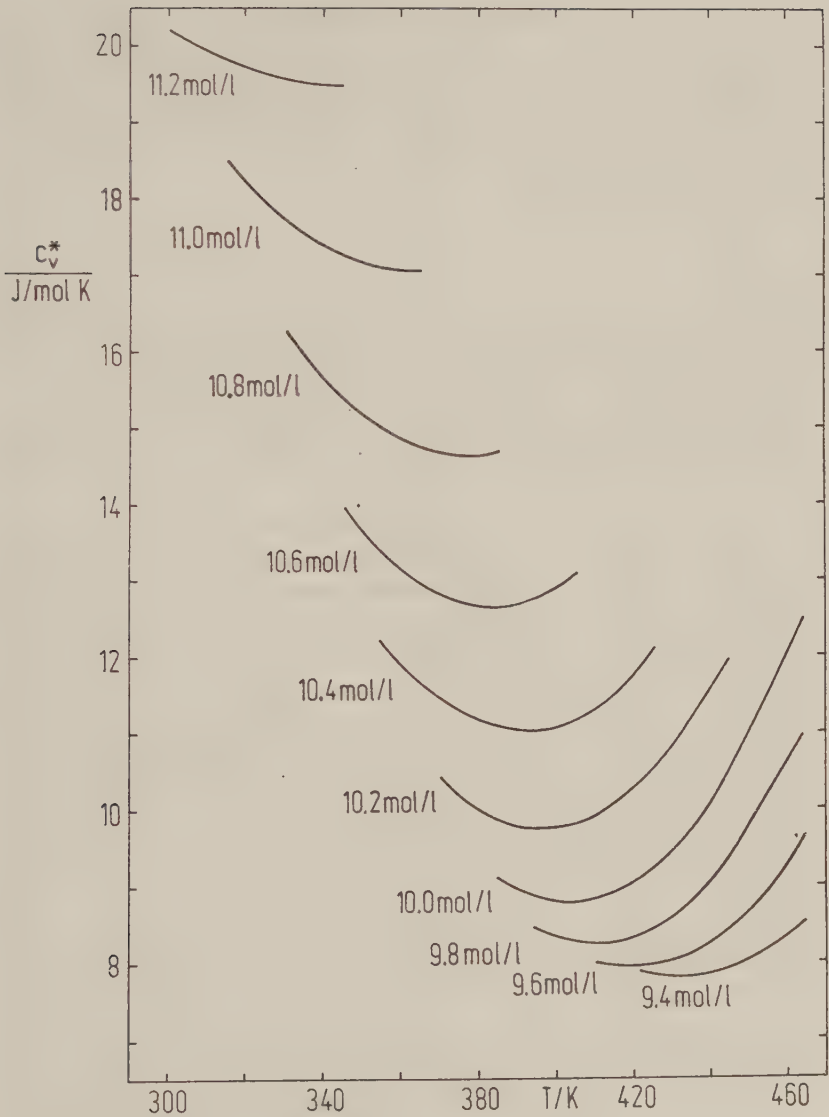


Abb. 7.1: Residuelle, isochore Wärmekapazität für Benzol

Um nach den o.a. Gleichungen die residuellen Zustandsgrößen in der Flüssigkeit berechnen zu können, ist es notwendig, die isochore Wärmekapazität c_v in der Flüssigkeit, z.B. aus Gl. (2.16), und die isobare Wärmekapazität c_p^0 des idealen Gases in Abhängigkeit von der Temperatur zu kennen. Zusätzlich ist dann auch die residuelle, isochore Wärmekapazität c_v^* berechenbar:

$$c_v^*(T) = c_v(T) - c_p^0(T) - R \quad (7.35)$$

Die residuelle Wärmekapazität, die mit steigender Dichte zunimmt, sinkt mit zunehmender Temperatur zunächst ab und steigt daraufhin wieder an. Die Abnahme der residuellen Wärmekapazität mit der Temperatur und Dichte kann durch eine verminderte Rotationshemmung der Moleküle erklärt werden. Für das anschließende Ansteigen mit der Temperatur kann man noch keine Deutung geben (vgl. Abb. 7.1).

Vergleicht man die beiden Berechnungsmethoden, so führt der isotherme Integrationsweg zu residuellen Helmholtz Energien, die bei tiefen Temperaturen ca. 0.02% und bei hohen Temperaturen bis zu 0.17% unter den isochor integrierten Werten liegen (vgl. Abb. 7.2). Die isotherme Integration von der siedenden Flüssigkeit zu einem Zustandspunkt in der komprimierten Flüssigkeit bewirkt eine Veränderung in der residuellen Helmholtz Energie von ca. 1% (vgl. Abb. 7.2). Den gleichen Zustandspunkt erreicht man ausgehend von der residuellen Helmholtz Energie und der residuellen Entropie auf der Siedelinie bei tieferer Temperatur durch isochore Integration. Längs dieses Integrationsweges ändert sich die residuelle Helmholtz Energie um max. 12%; hiervon entfallen in Gl. (7.33) maximal 0.5% auf die Terme, die die residuelle isochore Wärmekapazität enthalten und maximal 12.5% auf das Produkt aus der Temperaturdifferenz und der residuellen Entropie auf der Siedelinie. Die Unsicherheit der residuellen Helmholtz Energie in der komprimierten Flüssigkeit ist daher im wesentlichen durch die Unsicherheit der residuellen Helmholtz Energie und der residuellen Entropie auf der Siedelinie bestimmt. Untersucht man den Einfluß der Meßunsicherheiten des 2. Virialkoeffizienten, der Siededichte und des Dampfdruckes auf die Unsicherheit der residuellen Zustandsgrößen auf der Siedelinie,

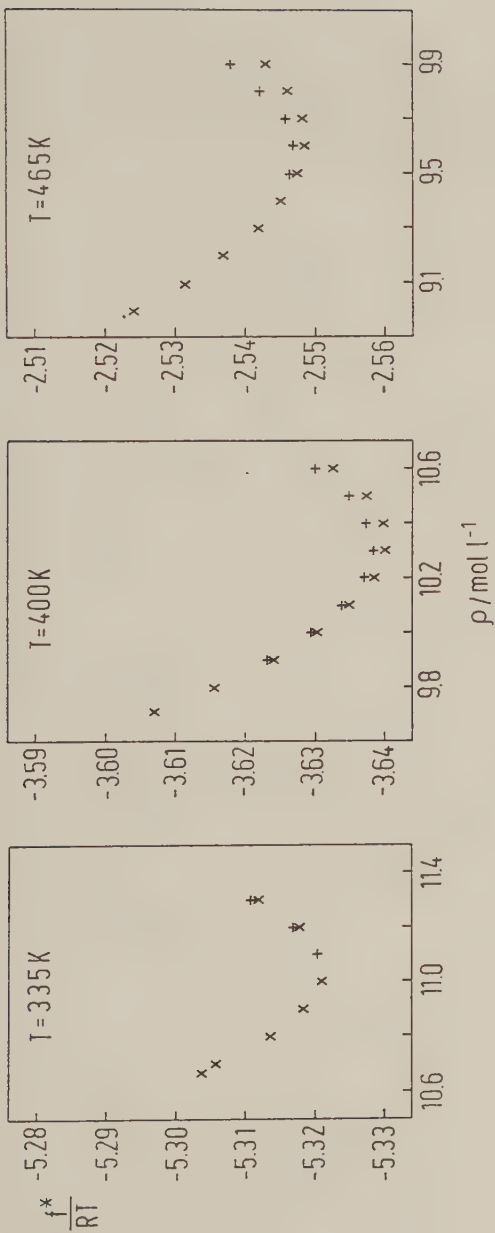


Abb. 7.2: Residuelle Helmholtz Energie für Benzol bei isothermer (x) und isochorer (+) Integration

so kommt der größte Anteil aus der Unsicherheit des 2. Virialkoeffizienten. Durch gezielte Veränderung des 2. Virialkoeffizienten und seiner Temperaturabhängigkeit innerhalb der experimentellen Unsicherheit von 2% könnte die Diskrepanz zwischen den beiden Berechnungsmethoden auf die Hälfte gesenkt werden.

8. ZUSAMMENFASSUNG

Die von Bobik [7] aufgebaute Versuchsanlage wurde im Temperaturbereich bis hinunter zu 200 K erweitert und die Temperatur- und Druckmeßgenauigkeit verbessert. Mit dieser Versuchsanlage wurde die Schallgeschwindigkeit in fünf organischen Flüssigkeiten von unterschiedlichem molekularen Aufbau über einen großen Temperaturbereich und Drücken bis zu 60 MPa gemessen [24]. Die Unsicherheit dieser Meßwerte ist kleiner als 0.2% und sofern Vergleichsmöglichkeiten mit Literaturwerten bestehen, ist ihre Übereinstimmung sehr gut.

Die Meßwerte für R22 entlang der Siedelinie wurden von MEYER [22] bestätigt. Für Propan stimmen die Meßwerte mit wenigen Ausnahmen sowohl entlang der Siedelinie als auch in der Flüssigkeit mit den kürzlich veröffentlichten Meßwerten von YOUNGLOVE [35] überein. Für n-Butan existieren keine Präzisionsmeßwerte, die einen Vergleich mit den gemessenen Schallgeschwindigkeiten erlauben würden. Die Schallgeschwindigkeit von Acetonitril wird bei Atmosphärendruck von mehreren Autoren [2,21,26] bestätigt. Für OMCTS ließ sich der Vergleichswert von GOLIK & CHOLPAN [13] sehr gut reproduzieren.

Um die thermodynamische Bedeutung solcher Schallgeschwindigkeitsmessungen zu illustrieren, wurde eine Berechnungsmethode für residuelle Zustandsgrößen in der Flüssigkeit wiedergegeben. Diese Berechnungsmethode [19] wurde für Benzol, für das sowohl die Schallgeschwindigkeit [7] als auch das thermische Zustandsverhalten [32] in der Flüssigkeit bekannt war, erfolgreich benützt.

9. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] AHRENDTS, J.; BAEHR, H.D.:
Die direkte Verwendung von Meßwerten beliebiger thermodynamischer Zustandsgrößen zur Bestimmung kanonischer Zustandsgleichung.
Forsch. Ing.-Wes. 45 (1979), 1.
- [2] ALTENBURG, K.:
Schallgeschwindigkeit und Molekülstruktur.
VI. Die Schallgeschwindigkeit in deuterierten Verbindungen
Z. Phys. Chemie, Leipzig 250 (1972), 399.
- [3] ANGUS, S.:
Guide to the preparation of thermodynamic tables and correlations of the fluid state.
IUPAC PC/D43 (1979).
- [4] ATROPS, H.:
Schmelzpunkt-, Dichte- und Viskositätsmessungen an Mischungen von Carboxylsäuren mit Triäthylamin und 1,2,4-Trichlorbenzol mit Alkanen.
Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 1981.
- [5] BARLOW, A.J.; YAZGAN, E.:
Pressure dependence of the velocity of sound in water as a function of temperature.
Brit. J. Appl. Phys. 18 (1967), 645.
- [6] BLANDAMER, M.J.; FOSTER, M.J.; WADDINGTON, D.:
Ultrasonic absorption properties of methyl cyanide + water mixtures.
Trans. Far. Soc. 66 (1970), 1369.
- [7] BOBIK, M.:
Sound velocities between 283 and 463 K and up to 62 MPa for liquid benzene.
J. Chem. Thermodynamics 10 (1978), 1137.

- [8] BOBIK, M.; NIEPMANN, R.; MARIUS, W.:
Thermodynamic quantities for liquid carbon tetrachloride.
1. Sound velocities between 265 and 435 K and up to 62 MPa.
J. Chem. Thermodynamics 11 (1979), 351.
- [9] CHEN, C.-T.; MILLERO, F.J.:
Reevaluation of Wilson's sound-speed measurements for pure water.
J. Acoust. Soc. Am. 60 (1976), 1270.
- [10] DAEL, W. VAN: Thermodynamic properties and the velocity of sound
in LeNEINDRE, B., VODAR, B.:
Experimental Thermodynamics, Vol. II, S. 552 ff.
Butterworth, London (1975).
- [11] DEL GROSSO, V.A.; MADER, C.W.:
Speed of sound in pure water.
J. Acoust. Soc. Am. 52 (1972), 1442.
- [12] FINE, R.A.; MILLERO, F.J.:
Compressibility of water as a function of temperature and
pressure.
J. Chem. Physics 59 (1973), 5529.
- [13] GOLIK, A.Z.; CHOLPAN, P.F.:
Geschwindigkeitsuntersuchungen von Ultraschall in einigen
Polysiloxanen
Akust. Zhurnal 7 (1961), 33.
- [14] GOODWIN, R.D.; HAYNES, W.M.:
Thermophysical properties of propane, from 85 to 700 K at
pressures to 70 MPa.
Natl. Bur. Stand. Monograph 170 (1982).

- [15] HAYNES, W.M.; GOODWIN, R.D.:
Thermophysical properties of normal butane from 135 to 700 K
at pressures to 70 MPa.
Natl. Bur. Stand. Monograph 169 (1982).
- [16] KELL, G.S.; WHALLEY, E.:
Reanalysis of the density of liquid water in the range 0 - 150°C
and 0 - 1 kbar.
J. Chem. Physics 62 (1975), 3496.
- [17] KOHLER, F.:
The liquid state.
Verlag Chemie, Weinheim (1972).
- [18] KOHLER, F.: Ultrasonic relaxation due to hydrogen bond dissociation
in LUCK, W.A.P.: Structure of water and aqueous solutions
Verlag Chemie, Weinheim (1974).
- [19] KRATZKE, H.; NIEPMANN, R.; SPILLNER, E.; KOHLER, F.:
Residual Helmholtz energies of liquid benzene between 300 and 465 K
and up to 60 MPa.
J. Phys. Chem. Ref. Data 12 (1983).
(zur Veröffentlichung).
- [20] LACAM, A.:
Variations de la vitesse des ultrasons dans le propane en fonction
de la température et de la pression.
J. Phys. Rad. 15 (1954), 830.
- [21] LAGEMANN, R.T.; McMILLAM, D.R.; WOOLF, W.E.:
Temperature variation of ultrasonic velocity in liquids.
J. Chem. Phys. 17 (1949), 369.
- [22] MEYER, K.J.:
Über den Zusammenhang zwischen der Schallgeschwindigkeit und der
Wärmeleitfähigkeit bei flüssigen Fluor-Chlorderivaten des Methans und Äthans.
Kältetechnik-Klimatisierung 21 (1969), 270.

- [23] M'HIRSI, M.A.:
Variation de la vitesse des ultrasons dans le butane normal en fonction de la température et de la pression.
Comptes rend. 246 (1958), 2355.
- [24] NIEPMANN, R.; SCHMIDT, U.:
Speeds of sound in liquid octamethylcyclotetrasiloxane
J. Chem. Thermodynamics 12 (1980), 1133.
- [25] PIERCY, J.E.; RAO, M.G.S.:
Ultrasonic relaxation due to trans-gauche rotational isomerism in the liquid normal paraffins.
J. Chem. Phys. 46 (1967), 3951.
- [26] PRASAD, N.; SINGH, R.; PRAKASH, O.; PRAKASH, S.:
Ultrasonic study of binary liquid mixtures.
Indian J. Pure Appl. Phys. 14 (1976), 676.
- [27] Rao, M.G.S.:
Temperature variation of ultrasonic velocity and related thermodynamic parameters in liquid propane and butane.
Ind. J. Pur. Appl. Phys. 9 (1971), 169.
- [28] ROWLINSON, J.S.: The properties of real gases.
in FLOGGE, S.:
Handbuch der Physik, Vol. XII, S.1ff
Springer-Verlag, Berlin (1958).
- [29] ROWLINSON, J.S.:
Liquids and liquid mixtures, 3rd ed.
Butterworth, London (1982).
- [30] SCHAAFFS, W.; SHENODA, F.B.:
Schallgeschwindigkeiten in deuterierten organischen Verbindungen.
Acoustica 23 (1970), 38.

- [31] STAVELEY, L.A.K.; TUPMAN, W.I.; HART, K.R.:
Some thermodynamic properties of the systems benzene + ethylene dichloride, benzene + carbon tetrachloride, acetone + chloroform, and acetone + carbon disulphide.
Trans. Far. Soc. 51 (1955), 323.
- [32] TEICHMANN, J.:
Druck-Volumen-Temperaturmessungen mit flüssigem Propan und Benzol.
Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 1978.
- [33] THOEN, J.; VANGEEL, E.; DAEL, W. VAN:
Sound velocity measurements in liquid argon as a function of pressure and temperature.
Physica 45 (1969), 339.
- [34] WILSON, W.D.:
Speed of sound in distilled water as a function of temperature and pressure.
J. Acoust. Soc. Am. 31 (1959), 1067.
- [35] YOUNG LOVE, B.A.:
Velocity of sound in liquid propane.
J. Res. Natl. Bur. Stand. 86 (1981), 165.
- [36] ZURMÜHL, R.:
Praktische Mathematik für Ingenieure und Physiker.
Springer-Verlag, Berlin (1965).
- [37] LEVELT SENGERS, J.M.H.:
Thermodynamic properties near the critical state
in LeNEINDRE, B.; VODAR, B.:
Experimental Thermodynamics, Vol. II, S. 657 ff.
Butterworth, London (1975).

10. ANHANG

Tabelle 10.1: Meßwerte für Difluorchlormethan (R22)

T/K	p/MPa	$w_m/m \text{ s}^{-1}$	$(w_m - w_b)/m \text{ s}^{-1}$	
			Gl.(6.2)	Gl.(6.5)
200.052	0.02 ^a	1002.94	0.30	-0.11
200.025	2.54	1010.52	-0.72	
200.022	5.03	1019.87	-0.02	
200.026	7.48	1029.47	0.92	
200.033	10.04	1036.88	-0.84	
200.028	12.46	1045.76	-0.71	
200.033	14.98	1056.75	1.20	
200.036	17.58	1064.15	-0.73	
200.038	20.02	1075.00	1.46	
200.036	24.05	1086.24	-1.35	
200.036	28.18	1102.07	0.53	
200.040	31.96	1113.84	0.01	
200.037	36.19	1126.63	-0.47	
200.040	40.09	1138.58	-0.28	
200.042	44.07	1150.23	-0.27	
200.040	48.03	1162.06	0.21	
200.039	52.05	1173.66	0.37	
200.041	55.95	1184.37	-0.14	
200.045	60.14	1196.78	-0.21	
210.190	0.03 ^a	956.31	-0.54	0.90
220.088	0.06 ^a	908.76	-0.42	-0.15
220.015	2.56	919.42	-0.09	
220.015	5.05	928.89	-0.81	
220.012	7.49	939.38	-0.46	
220.014	10.04	950.94	0.45	
220.019	12.47	961.33	0.71	
220.020	14.99	971.70	0.61	
220.022	17.56	981.75	0.11	
220.022	20.06	991.43	-0.32	
220.024	23.98	1006.45	-0.72	
220.025	28.11	1021.81	-0.96	
220.025	32.17	1038.91	1.50	
220.026	36.10	1052.05	1.14	
220.027	40.04	1065.18	1.37	
220.031	43.97	1075.70	-0.45	
220.028	48.00	1088.23	-0.21	
220.029	51.88	1100.03	-0.05	
220.028	55.88	1112.62	0.46	

Tabelle 10.1: (Fortsetzung)

T/K	p/MPa	$w_m/m \text{ s}^{-1}$	$(w_m - w_b)/m \text{ s}^{-1}$	
			Gl.(6.2)	Gl.(6.5)
220.030	59.94	1125.25	0.46	
230.091	0.09 ^a	861.90	0.24	-0.03
239.941	0.14 ^a	815.78	0.92	0.15
239.931	2.59	828.68	0.51	
239.929	5.00	839.73	-1.24	
239.927	7.52	853.23	-0.83	
239.929	9.96	865.68	-0.75	
239.929	12.65	880.34	0.62	
239.931	15.06	892.22	0.94	
239.927	17.39	903.34	1.14	
239.926	20.01	913.14	-0.96	
239.926	23.94	931.84	0.57	
239.925	27.88	946.26	-1.41	
239.926	31.88	962.42	-1.11	
239.926	36.02	978.23	-0.98	
239.926	39.82	992.24	-0.79	
239.925	43.93	1006.54	-0.92	
239.926	47.95	1021.12	-0.09	
239.926	51.89	1034.10	-0.41	
239.928	55.96	1047.80	-0.45	
239.930	60.00	1061.32	-0.78	
250.056	0.22 ^a	767.34	0.02	-0.77
259.965	0.32 ^a	720.97	0.05	-0.58
259.927	2.59	737.51	0.26	
259.927	5.06	753.21	-0.74	
259.925	7.54	770.62	0.76	
259.928	10.07	785.79	0.46	
259.928	12.51	798.53	-1.04	
259.930	15.06	813.50	-0.26	
259.929	17.51	827.76	0.93	
259.927	20.02	840.72	1.04	
259.929	23.94	858.45	-0.32	
259.931	27.98	877.79	0.37	
259.932	31.92	894.66	-0.09	
259.933	36.08	913.42	1.13	
259.932	39.94	929.24	1.25	
259.934	43.96	943.33	-0.48	
259.934	47.99	960.50	1.29	
259.933	52.00	975.14	1.03	

Tabelle 10.1: (Fortsetzung)

T/K	p/MPa	$w_m/m \text{ s}^{-1}$	$(w_m - w_b)/m \text{ s}^{-1}$	
			Gl.(6.2)	Gl.(6.5)
259.933	55.90	988.78	0.61	
259.934	59.88	1002.25	0.20	
269.994	0.45 ^a	673.65	-0.61	-0.78
280.051	0.62 ^a	627.83	0.23	0.66
280.047	2.60	645.93	1.07	
280.047	4.99	664.40	-0.06	
280.046	7.48	682.26	-1.42	
280.045	10.06	701.93	-0.45	
280.039	12.50	719.88	0.82	
280.036	14.89	735.33	0.79	
280.036	17.41	749.38	-0.67	
280.037	19.90	764.19	-0.45	
280.040	23.90	786.21	-0.60	
280.045	27.98	807.81	-0.26	
280.054	31.92	828.75	1.20	
280.047	35.98	846.60	-0.16	
280.044	39.93	864.07	-0.62	
280.042	43.85	880.84	-0.91	
280.041	47.91	897.51	-1.16	
280.040	52.09	915.12	-0.06	
280.040	56.00	930.04	0.42	
280.037	60.03 ^a	942.82	-0.48	
290.058	0.83	580.86	-0.09	0.70
300.002	7.53	592.87	-0.22	
300.004	9.92	612.93	-0.07	
300.004	12.47	632.88	-0.31	
300.005	15.04	652.58	0.10	
300.008	17.42	670.82	1.33	
300.008	20.01	687.05	-0.07	
300.010	23.91	711.73	-0.37	
300.013	27.97	735.28	-1.04	
300.012	32.01	759.03	0.18	
300.014	35.91	780.46	1.20	
300.014	39.95	799.13	-0.08	
300.014	43.90	816.77	-0.90	
300.016	48.00	836.10	0.26	
300.016	51.98	853.69	1.07	
300.017	56.09	868.45	-0.67	
300.016	59.90	883.85	0.16	

a) gesättigte Flüssigkeit

Tabelle 10.2: Meßwerte für Propan

T/K	p/MPa	$w_m/m \text{ s}^{-1}$	$(w_m - w_b)/m \text{ s}^{-1}$	
			Gl.(6.2)	Gl.(6.5)
199.912	0.02 ^a	1363.72	-1.07	1.02
199.914	2.70	1383.29	-0.72	
199.915	5.08	1401.39	0.99	
199.913	7.60	1418.19	1.04	
199.912	10.00	1432.72	0.17	
199.911	12.53	1448.79	0.51	
199.910	15.00	1463.25	0.09	
199.912	17.41	1477.57	0.29	
199.914	19.92	1492.16	0.55	
199.915	23.90	1513.87	0.19	
199.916	28.18	1536.21	-0.38	
199.918	32.10	1556.85	-0.07	
199.916	35.92	1577.17	0.98	
199.917	39.98	1596.35	0.29	
199.919	44.05	1615.14	-0.24	
199.920	47.83	1632.53	-0.17	
199.922	52.04	1651.89	0.67	
199.923	55.82	1668.21	1.18	
199.924	59.93	1683.13	-0.04	
210.138	0.04 ^a	1293.87	-0.54	-1.40
219.963	0.06 ^a	1231.39	2.01	0.36
219.967	2.68	1254.04	1.59	
219.969	5.08	1272.10	-0.16	
219.970	7.64	1291.25	-0.94	
219.969	10.00	1307.92	-1.70	
219.970	12.60	1326.17	-1.76	
219.972	15.07	1342.64	-1.95	
219.972	17.48	1358.53	-1.77	
219.973	19.92	1374.74	-0.98	
219.975	24.04	1400.69	-0.24	
219.976	27.99	1423.33	-1.02	
219.975	32.09	1447.97	-0.08	
219.975	36.18	1471.56	0.43	
219.977	40.03	1492.28	-0.01	
219.978	44.07	1513.51	-0.22	
219.976	48.03	1531.19	-2.55	
219.974	51.89	1549.94	-1.96	
219.976	55.82	1566.92	-1.63	
229.976	60.03	1582.42	-1.27	
229.972	0.10 ^a	1165.84	1.00	-0.17
240.049	0.15 ^a	1100.03	-0.57	-0.74
240.051	2.58	1123.01	-1.13	
240.053	5.12	1147.96	0.39	
240.054	7.62	1168.83	-0.73	
240.055	10.01	1191.09	1.42	
240.054	12.47	1211.04	1.48	
240.056	15.00	1230.26	1.05	
240.057	17.50	1248.53	0.60	

Tabelle 10.2: (Fortsetzung)

T/K	p/MPa	$w_m/m \text{ s}^{-1}$	$(w_m - w_b)/m \text{ s}^{-1}$	
			Gl.(6.2)	Gl.(6.5)
240.057	20.01	1267.03	0.93	
240.058	24.03	1294.87	0.84	
240.059	27.92	1320.03	0.18	
240.060	31.91	1346.49	1.21	
240.061	36.11	1371.18	0.21	
240.062	40.04	1394.31	0.26	
240.062	44.21	1418.03	0.51	
240.062	48.18	1439.59	0.80	
240.063	51.90	1459.16	1.52	
240.063	56.12	1479.79	2.20	
240.065	60.10 ^a	1497.18	2.47	
249.918	0.22	1036.27	-1.48	-0.71
259.988	0.32 ^a	972.85	-0.37	1.01
259.989	2.50	997.42	-0.03	
259.991	5.18	1025.73	-0.23	
259.992	7.58	1049.77	-0.60	
259.993	10.04	1073.50	-0.86	
259.994	12.58	1099.06	0.98	
259.993	14.92	1120.01	0.95	
259.995	17.47	1141.57	0.59	
259.997	20.00	1162.40	0.55	
259.999	23.82	1191.70	-0.14	
260.001	27.93	1222.53	0.32	
260.003	31.90	1250.05	0.17	
260.004	36.09	1276.25	-1.26	
260.003	40.20	1304.86	1.64	
260.002	43.82	1325.36	0.52	
260.003	48.12	1348.55	-0.88	
260.002	51.94	1369.98	-0.41	
260.001	55.93	1389.99	-1.53	
260.000	59.90	1411.05	-0.78	
260.209	2.10	991.47	-0.19	
260.211	4.01	1013.13	0.82	
260.209	6.09	1034.29	0.26	
260.214	8.12	1055.03	0.60	
260.210	10.10	1074.87	1.17	
260.213	12.48	1096.87	0.92	
260.212	14.82	1118.11	1.12	
260.213	17.45	1139.98	0.30	
260.208	20.13	1162.33	0.50	
260.207	23.92	1191.92	0.34	
260.204	27.87	1219.81	-1.00	
260.203	31.86	1247.97	-0.73	
260.200	36.00	1275.01	-1.03	
260.201	40.07	1301.91	0.37	
260.198	43.89	1324.80	0.41	
260.204	47.88	1348.04	0.83	
260.203	51.97	1370.40	0.69	

Tabelle 10.2: (Fortsetzung)

T/K	p/MPa	$w_m/m \text{ s}^{-1}$	$(w_m - w_b)/m \text{ s}^{-1}$	
			Gl. (6.2)	Gl. (6.5)
260.203	56.29	1393.16	0.61	
260.201	60.08 _a	1411.18	-0.76	
264.330	0.35 _a	944.57	-0.33	0.89
269.946	0.43 _a	908.44	0.02	1.24
273.345	0.47	884.67	-1.36	-0.39
280.039	2.10	863.84	0.76	
280.035	4.07	889.37	0.00	
280.035	6.08	915.19	0.33	
280.035	8.10	939.73	0.47	
280.033	9.98	961.39	0.47	
280.034	12.50	968.63	0.13	
280.034	14.98	1013.82	-0.33	
280.035	17.47	1037.88	-0.65	
280.037	20.13	1062.60	-0.62	
280.037	23.86	1097.67	1.95	
280.037	27.81	1129.69	1.88	
280.037	31.71	1159.31	1.81	
280.039	36.00	1189.14	0.93	
280.038	39.83	1215.88	1.68	
280.039	43.75	1240.76	1.18	
280.040	44.05	1243.29	1.81	
280.040	48.00	1266.92	1.02	
280.042	52.30	1290.92	-0.44	
280.042	55.90	1313.33	1.48	
280.043	60.00	1334.14	-0.07	
282.170	0.62 _a	827.24	-0.56	-0.11
290.267	0.77	773.83	0.13	-0.19
295.648	0.89 _a	737.95	0.29	-0.39
298.222	0.95 _a	721.58	1.21	0.38
299.962	2.19	731.51	1.06	
299.960	4.11	763.12	-0.31	
299.960	6.18	795.50	-0.97	
299.960	8.17	825.51	-0.52	
299.961	9.93	849.92	-0.60	
299.960	12.45	881.85	-1.34	
299.961	14.98	912.74	-0.76	
299.964	17.59	941.34	-1.04	
299.964	19.93	966.55	-0.07	
299.966	23.85	1005.80	1.56	
299.966	28.25	1043.78	0.86	
299.966	31.91	1071.89	-1.06	
299.968	36.00	1103.87	-0.85	
299.969	39.92	1134.05	0.28	
299.969	43.91	1161.32	-0.78	
299.969	48.08	1188.57	-1.75	
299.970	51.82	1212.96	-1.26	
299.970	56.03	1239.69	0.60	
299.971	59.90	1260.91	1.43	

Tabelle 10.2: (Fortsetzung)

T/K	p/MPa	$w_m/m \text{ s}^{-1}$	$(w_m - w_b)/m \text{ s}^{-1}$	
			Gl.(6.2)	Gl.(6.5)
301.228	1.02 ^a	701.34	1.25	0.24
305.485	1.14 ^a	671.39	-0.31	-1.14
310.513	1.28 ^a	638.73	0.73	0.18
315.666	1.43 ^a	602.35	-1.16	-1.12
320.000	2.10	588.66	1.31	
320.013	4.01	631.42	1.42	
320.018	6.11	674.03	1.26	
320.023	8.05	709.35	0.55	
320.024	10.02	743.22	0.86	
320.026	12.46	780.89	0.76	
320.029	14.93	814.27	-0.42	
320.034	17.28	843.63	-1.00	
320.037	20.18	878.09	-0.26	
320.039	24.15	920.25	0.31	
320.043	27.93	956.94	1.03	
320.049	32.01	991.99	0.00	
320.051	35.91	1026.14	1.44	
320.668	1.59 ^a	568.50	-1.83	-0.66
323.218	1.70 ^a	551.60	-2.53	0.05
325.207	1.76 ^a	539.42	-1.44	1.65
339.915	7.72	585.83	1.41	
339.916	9.97	632.71	0.99	
339.920	12.49	679.45	0.66	
339.921	14.90	717.78	-1.01	
339.927	17.40	754.14	-1.74	
339.929	20.03	788.99	-1.87	
339.932	23.72	832.63	-1.79	
339.935	27.76	876.51	-0.10	
339.937	32.05	917.90	0.71	
339.947	35.90	952.30	1.12	
339.948	40.02	986.72	0.73	
339.950	43.76	1015.77	-0.69	
339.952	47.98	1047.70	-1.71	
339.957	52.08	1077.98	-1.30	
339.959	56.09	1105.00	-0.29	
339.960	60.02	1126.60	0.49	
264.331	3.69	982.82	-0.34	
264.333	7.68	1026.93	1.08	
264.333	11.27	1061.36	-0.32	
264.332	14.71	1093.22	-0.70	
264.331	18.63	1128.91	0.55	
264.334	21.72	1153.06	-0.87	
264.335	24.31	1174.59	0.21	
264.337	27.91	1201.51	0.05	
264.338	30.81	1220.68	-1.55	
264.339	34.71	1249.03	0.21	
282.170	3.70	870.46	-0.53	
282.170	8.32	929.31	-0.30	

Tabelle 10.2: (Fortsetzung)

T/K	p/MPa	$w_m/m \text{ s}^{-1}$	$(w_m - w_D)/m \text{ s}^{-1}$	
			Gl. (6.2)	Gl. (6.5)
282.172	11.98	970.59	-0.88	
282.170	15.91	1010.76	-1.81	
282.172	20.40	1053.94	-1.38	
282.173	23.98	1084.54	-2.18	
282.174	27.72	1116.01	-1.37	
282.175	31.84	1148.16	-0.85	
282.176	35.61	1175.80	-0.49	
282.177	39.80	1204.99	-0.06	
282.178	43.44	1229.38	0.48	
282.179	46.89	1249.41	-1.21	
282.180	50.71	1271.39	-2.37	
282.181	53.52	1288.91	-1.27	
282.182	56.71	1308.20	-0.01	
298.221	3.89	772.05	1.03	
298.220	7.90	832.67	0.52	
298.221	11.21	877.00	0.28	
298.222	14.48	915.60	-0.77	
298.223	18.36	959.05	0.27	
298.225	21.32	986.44	-1.90	
298.227	24.39	1016.84	-0.08	
298.229	28.14	1047.56	-1.96	
298.230	31.19	1073.41	-1.12	
298.231	34.21	1097.47	-0.73	
298.233	37.39	1122.62	0.44	
298.235	40.50	1144.97	0.18	
298.237	43.92	1168.61	-0.17	
298.238	47.16	1190.26	-0.39	
298.240	50.23	1209.41	-1.11	
298.242	53.89	1231.54	-1.39	
298.244	57.53	1252.11	-1.39	
298.244	60.58	1269.60	0.51	
323.217	2.91	582.43	-0.91	
323.216	4.96	629.41	0.30	
323.218	7.59	683.03	1.34	
323.217	10.01	725.39	0.65	
323.216	12.60	767.16	1.22	
323.218	15.00	801.06	0.80	
323.218	17.60	834.36	0.43	
323.216	20.01	862.73	0.28	
323.215	23.92	904.16	-0.16	
323.218	27.72	940.98	-0.15	
323.217	32.02	980.94	1.26	
323.220	35.80	1013.77	2.04	
323.221	39.89	1045.75	0.71	
323.223	44.22	1079.64	0.73	
323.224	48.31	1110.76	1.47	
323.226	52.30	1137.94	1.28	
323.229	56.24	1160.89	0.45	
323.228	60.23	1179.93	0.20	

a) gesättigte Flüssigkeit

Tabelle 10.3: Meßwerte für n-Butan

T/K	p/MPa	$w_m/m \text{ s}^{-1}$	$(w_m - w_b)/m \text{ s}^{-1}$	
			Gl.(6.2)	Gl.(6.5)
199.786	0.002 ^a	1438.86	-1.60	-1.43
199.785	2.69	1456.90	1.15	
199.785	5.10	1469.80	0.71	
199.788	7.60	1482.85	0.26	
199.791	10.09	1495.80	0.07	
199.792	12.48	1507.94	-0.13	
199.793	15.08	1522.16	0.94	
199.795	17.51	1533.75	0.48	
199.796	19.93	1545.52	0.46	
199.797	24.09	1565.00	0.14	
199.797	28.02	1583.29	0.19	
199.799	32.09	1601.75	0.22	
199.799	35.94	1618.27	-0.32	
199.801	39.85	1635.98	0.43	
199.803	44.14	1653.69	-0.06	
199.804	48.20	1670.62	0.02	
199.805	52.28	1687.30	0.17	
199.807	56.16	1702.32	-0.13	
199.809	60.28	1718.44	0.18	
210.106	0.004 ^a	1384.18	1.22	1.57
219.771	0.01 ^a	1329.13	-0.14	0.24
219.768	2.69	1344.16	-1.05	
219.770	5.09	1358.97	-0.47	
219.770	7.73	1374.64	-0.37	
219.769	10.08	1388.20	-0.59	
219.767	12.67	1402.78	-1.04	
219.769	15.16	1417.15	-0.94	
219.770	17.68	1430.43	-1.90	
219.771	20.14	1444.91	-1.12	
219.771	23.98	1464.79	-2.16	
219.773	27.85	1488.41	0.99	
219.775	31.99	1509.35	0.76	
219.777	36.04	1528.91	0.36	
219.777	40.40	1548.73	-0.53	
219.778	44.07	1565.48	-0.58	
219.780	48.08	1583.86	0.05	
219.781	52.11	1600.88	-0.22	
219.779	56.16	1617.72	-0.30	
219.780	60.00	1633.64	-0.09	
229.948	0.01 ^a	1273.64	0.77	1.04
240.031	0.02 ^a	1217.01	-0.23	-0.05

Tabelle 10.3: (Fortsetzung)

T/K	p/MPa	$w_m/m \text{ s}^{-1}$	$(w_m - w_b)/m \text{ s}^{-1}$	
			Gl.(6.2)	Gl.(6.5)
240.032	2.51	1233.74	-0.32	
240.033	5.08	1251.38	0.05	
240.034	7.69	1268.84	0.12	
240.035	10.09	1284.76	0.19	
240.036	12.58	1300.68	-0.11	
240.035	14.99	1315.95	-0.33	
240.035	17.58	1331.57	-1.07	
240.037	20.08	1347.58	-0.55	
240.038	23.84	1369.39	-1.45	
240.038	28.13	1396.87	1.04	
240.039	31.88	1417.17	0.34	
240.040	36.03	1438.86	-0.28	
240.038	39.90	1459.86	0.75	
240.040	44.06	1479.43	-0.27	
240.041	48.01	1498.29	-0.23	
240.043	52.00	1516.56	-0.33	
240.044	56.15	1535.54	0.06	
240.043	60.34	1554.28	0.39	
249.915	0.04 ^a	1161.96	-1.00	-0.88
259.789	0.06 ^a	1109.60	0.72	0.77
259.790	2.58	1128.94	0.16	
259.790	5.13	1149.42	0.86	
259.790	7.60	1168.34	0.98	
259.791	10.10	1187.09	1.09	
259.792	12.51	1205.00	1.41	
259.793	15.05	1222.13	0.41	
259.795	17.42	1238.19	-0.05	
259.795	19.94	1255.08	-0.31	
259.796	24.11	1281.19	-1.61	
259.797	27.93	1308.21	1.33	
259.798	31.91	1331.68	0.77	
259.797	35.85	1354.34	0.62	
259.799	40.32	1378.83	0.38	
259.800	43.90	1398.20	0.75	
259.802	48.10	1419.66	0.69	
259.804	52.00	1439.42	1.11	
259.805	56.21	1460.12	1.47	
259.806	60.08	1478.77	1.75	
260.295	0.06 ^a	1105.92	-0.18	-0.15
260.296	2.60	1125.88	-0.36	
260.295	5.08	1145.88	0.31	

Tabelle 10.3: (Fortsetzung)

T/K	p/MPa	$w_m/m \text{ s}^{-1}$	$(w_m - w_D)/m \text{ s}^{-1}$	
			Gl.(6.2)	Gl.(6.5)
260.297	7.70	1166.56	1.00	
260.300	10.11	1184.76	1.19	
260.303	12.51	1202.32	1.19	
260.305	15.04	1219.92	0.70	
260.307	17.49	1236.30	-0.04	
260.308	20.01	1253.11	-0.40	
260.310	24.07	1281.92	1.66	
260.311	27.85	1305.47	1.33	
260.311	32.11	1330.90	1.00	
260.313	35.82	1351.64	0.26	
260.314	40.08	1374.12	-0.90	
260.315	43.97	1393.35	-2.39	
260.272	2.82	1128.77	0.67	
260.272	5.04	1146.60	1.22	
260.273	7.52	1166.07	1.74	
260.272	10.00	1184.11	1.22	
260.272	12.60	1203.12	1.19	
260.273	15.00	1220.44	1.34	
260.274	17.50	1236.89	0.33	
260.276	20.11	1254.77	0.43	
260.276	23.88	1278.14	-1.04	
260.277	27.82	1305.88	1.78	
260.278	31.89	1330.34	1.60	
260.280	36.01	1354.19	1.59	
260.281	39.72	1374.60	1.40	
260.283	43.95	1396.92	1.15	
260.284	48.01	1418.77	2.16	
260.286	52.10	1436.03	-0.89	
260.286	56.10	1455.10	-1.19	
260.285	60.12	1477.64	2.21	
260.312	2.63	1127.18	0.79	
260.311	5.08	1146.30	0.82	
260.310	7.64	1167.13	2.09	
260.309	10.02	1183.83	0.97	
260.310	12.62	1202.69	0.80	
260.311	15.01	1219.59	0.60	
260.310	17.51	1236.02	-0.45	
260.311	19.98	1253.07	-0.23	
260.311	23.90	1278.12	-1.04	
260.310	28.02	1303.69	-1.51	
260.308	32.09	1331.03	1.23	

Tabelle 10.3: (Fortsetzung)

T/K	p/MPa	$w_m/m \text{ s}^{-1}$	$(w_m - w_b)/m \text{ s}^{-1}$	
			Gl.(6.2)	Gl.(6.5)
260.307	35.92	1352.92	0.95	
260.307	39.98	1375.21	0.70	
260.306	43.93	1393.52	-2.04	
260.305	47.93	1416.81	0.69	
260.304	51.81	1434.48	-0.95	
260.306	56.15	1457.92	1.47	
260.305	59.85	1472.64	-1.43	
260.225	0.06 ^a	1105.14	-1.35	-1.31
260.224	2.07	1120.68	-1.78	
260.223	4.10	1136.98	-1.37	
260.223	6.15	1153.46	-0.70	
260.223	8.19	1168.82	-0.81	
260.224	10.09	1183.36	-0.44	
260.224	12.54	1201.24	-0.49	
260.225	15.11	1218.92	-1.18	
260.224	17.59	1235.85	-1.57	
260.226	20.01	1251.85	-2.04	
260.227	23.98	1280.28	0.24	
260.228	28.00	1304.72	-0.70	
260.229	31.99	1328.43	-1.12	
260.230	36.10	1352.62	-0.69	
260.230	39.91	1373.05	-1.40	
260.231	43.87	1394.38	-1.18	
260.232	48.22	1416.42	-1.45	
260.231	52.42	1437.23	-1.48	
260.232	56.04	1454.29	-1.92	
260.233	60.32 ^a	1475.04	-1.52	
270.020	0.09 ^a	1051.64	-1.40	-1.40
280.041	0.13	998.73	0.27	
280.039	2.82	1023.38	-0.24	
280.040	5.16	1044.46	-0.32	
280.040	7.69	1067.02	0.09	
280.041	10.12	1087.82	0.30	
280.041	12.71	1108.69	-0.07	
280.042	15.08	1127.57	-0.00	
280.043	17.57	1146.20	-0.52	
280.045	20.04	1164.30	-0.81	
280.045	23.95	1191.81	-1.26	
280.046	28.00	1221.61	1.00	
280.048	31.71	1245.89	1.19	
280.050	36.00	1271.68	0.58	
280.051	39.79	1294.42	0.63	

Tabelle 10.3: (Fortsetzung)

T/K	p/MPa	$w_m/m \text{ s}^{-1}$	$(w_m - w_b)/m \text{ s}^{-1}$	
			Gl.(6.2)	Gl.(6.5)
280.052	43.91	1317.76	0.43	
280.053	48.00	1340.19	0.31	
280.053	51.81	1360.81	0.52	
280.054	55.89	1381.69	0.02	
280.054	60.28	1403.88	-0.39	
290.154	0.19 ^a	944.75	1.18	1.21
300.106	0.26 ^a	889.78	0.22	0.25
300.105	2.69	915.74	-0.86	
300.106	5.10	941.15	-1.05	
300.105	7.71	968.34	-0.32	
300.105	10.11	991.32	-0.57	
300.106	12.61	1013.89	-1.14	
300.106	15.08	1035.53	-1.40	
300.106	17.63	1056.57	-2.03	
300.107	19.91	1075.24	-1.97	
300.107	23.89	1108.15	-0.03	
300.108	27.80	1136.52	-0.35	
300.108	31.94	1165.46	-0.22	
300.109	35.81	1190.71	-0.59	
300.110	39.68	1215.36	-0.52	
300.110	44.12	1242.38	-0.62	
300.111	48.11	1265.96	-0.60	
300.112	52.10	1288.23	-1.26	
300.112	56.09	1313.10	1.18	
300.113	60.33	1335.73	0.40	
310.018	0.35 ^a	835.70	-0.11	-0.05
319.877	0.45 ^a	782.99	0.77	0.73
325.119	0.52 ^a	753.34	-0.49	-0.47
325.120	2.62	783.80	0.46	
325.120	5.29	818.06	-0.44	
325.121	7.70	847.62	-0.52	
325.121	10.04	875.60	0.40	
325.122	12.53	902.50	0.21	
325.123	15.06	928.25	0.03	
325.124	17.53	951.82	-0.31	
325.125	19.91	973.79	-0.22	
325.126	23.78	1007.33	-0.11	
325.127	28.09	1041.83	-0.25	
325.128	32.02	1072.29	0.54	
325.129	36.00	1100.56	0.27	
325.130	39.98	1128.06	0.44	
325.131	44.00	1154.52	0.30	

Tabelle 10.3: (Fortsetzung)

T/K	p/MPa	$w_m/m \text{ s}^{-1}$	$(w_m - w_b)/m \text{ s}^{-1}$	
			Gl.(6.2)	Gl.(6.5)
325.132	48.11	1180.24	-0.31	
325.133	52.31	1205.27	-1.36	
325.134	56.10	1230.09	0.65	
325.135	60.32	1253.19	-0.79	
329.992	0.59 ^a	727.64	0.21	0.29
339.975	0.75 ^a	671.90	-1.46	-1.18
350.132	0.93 ^a	618.60	0.29	0.83
350.132	2.60	649.66	0.90	
350.133	5.03	691.40	1.62	
350.133	7.51	729.88	1.83	
350.133	10.01	764.14	0.81	
350.134	12.58	797.08	0.49	
350.137	15.11	826.61	-0.11	
350.138	17.48	853.91	0.97	
350.138	19.93	878.18	-0.09	
350.139	23.89	916.04	-0.01	
350.140	27.85	950.76	-0.02	
350.140	32.00	985.99	1.26	
350.139	36.03	1016.01	0.05	
350.138	39.87	1045.02	0.52	
350.138	43.90	1073.03	-0.38	
350.139	48.11	1102.53	0.03	
350.140	51.92	1128.77	1.09	
350.141	56.14	1153.03	-0.91	
350.142	60.42	1179.06	0.90	
360.000	1.15 ^a	563.66	-1.78	-0.25
374.948	7.76	620.07	0.20	
374.949	10.02	659.43	0.22	
374.949	12.29	695.86	1.04	
374.950	14.81	729.02	-1.38	
374.948	17.37	761.92	-1.07	
374.949	19.93	792.09	-0.50	
374.948	23.80	831.75	-1.21	
374.949	27.72	869.71	-0.23	
374.950	31.90	907.30	0.80	
374.951	36.00	941.91	1.37	
374.952	40.03	972.88	0.05	
374.953	44.10	1003.94	-0.40	
374.953	48.13	1033.49	-0.67	
374.954	51.90	1059.42	-0.67	
374.955	56.11	1086.05	0.45	
374.956	60.01	1104.38	-0.03	

a) gesättigte Flüssigkeit

Tabelle 10.4: Meßwerte für Acetonitril

T/K	p/MPa	$w_m/m \text{ s}^{-1}$	$(w_m - w_b)/m \text{ s}^{-1}$	
			Gl.(6.2)	Gl.(6.5)
239.996	0.001 ^a	1514.32	0.67	-0.01
239.995	2.68	1523.82	0.17	
239.992	5.11	1533.05	0.49	
239.994	7.60	1541.90	0.37	
239.99	10.07	1550.35	0.05	
239.993	12.51	1559.38	0.54	
239.993	15.03	1568.26	0.70	
239.991	17.48	1576.30	0.35	
239.992	20.00	1585.34	0.87	
239.990	23.92	1598.47	0.89	
239.989	27.65	1610.19	0.30	0.01
239.988	31.90	1623.81	0.10	
239.987	35.91	1636.96	0.40	
239.985	40.08	1649.91	0.18	
239.984	44.03	1661.93	-0.03	
239.983	47.94	1674.50	0.68	
239.983	51.90	1685.59	0.06	
239.982	55.96	1697.18	0.02	
249.885	0.001 ^a	1473.65	0.11	
260.183	0.10	1431.20	0.97	0.06
260.183	2.61	1441.73	-0.81	
260.183	5.10	1451.29	-1.35	
260.184	7.70	1461.74	-1.24	
260.185	10.14	1471.28	-1.24	
260.187	12.53	1480.80	-0.91	
260.186	15.09	1490.48	-0.93	
260.186	17.53	1499.63	-0.89	
260.187	20.07	1508.39	-1.48	
260.189	24.12	1523.10	-1.41	
260.188	27.86	1536.20	-1.56	0.06
260.189	31.90	1550.01	-1.78	
260.191	35.80	1564.47	-0.61	
260.192	40.20	1579.08	-0.70	
260.193	43.99	1590.82	-1.35	
260.913	48.12	1604.94	-0.45	
260.192	52.10	1616.31	-1.53	
260.190	56.08	1628.37	-1.61	
260.189	59.92	1640.12	-1.24	
260.120	0.002 ^a	1431.84	-0.17	
260.120	2.62	1442.91	0.07	-0.23
260.119	5.19	1453.00	-0.25	
260.118	7.80	1463.51	-0.13	
260.118	10.10	1472.39	-0.23	

Tabelle 10.4: (Fortsetzung)

T/K	p/MPa	$w_m/m \text{ s}^{-1}$	$(w_m - w_b)/m \text{ s}^{-1}$	
			Gl.(6.2)	Gl.(6.5)
260.119	12.58	1481.81	-0.36	
260.119	15.01	1491.50	0.13	
260.119	17.58	1500.95	-0.01	
260.119	20.03	1509.88	-0.09	
260.120	23.92	1523.99	-0.05	
260.120	27.91	1538.13	-0.05	
260.121	31.91	1552.41	0.34	
260.121	36.10	1566.56	0.22	
260.119	40.03	1579.98	0.52	
260.119	44.02	1592.95	0.43	
260.119	48.01	1605.73	0.44	
260.118	52.18	1618.85	0.51	
260.118	56.17	1631.16	0.68	
260.119	60.11	1643.24	1.10	
270.053	0.003 ^a	1391.45	-0.29	0.07
280.144	0.005 ^a	1349.53	-1.36	-1.01
280.144	2.28	1360.98	-0.16	
280.144	4.19	1369.04	-0.61	
280.114	6.10	1379.71	1.67	
280.146	8.00	1388.17	1.87	
280.146	10.00	1396.57	1.69	
280.148	12.44	1404.88	-0.32	
280.148	14.98	1415.31	-0.47	
280.150	17.50	1425.82	-0.28	
280.152	23.92	1453.70	2.05	
280.151	20.13	1436.55	-0.14	
280.152	27.92	1466.63	-0.41	
280.153	31.83	1481.77	0.08	
280.153	35.88	1496.54	0.05	
280.153	40.05	1511.94	0.59	
280.152	44.02	1525.69	0.53	
280.154	47.88	1538.91	0.65	
280.154	51.96	1552.25	0.44	
280.153	55.83	1565.22	0.81	
280.154	60.68	1580.87	1.01	
288.148	0.10	1319.88	0.91	
288.191	0.10	1319.74	0.94	
290.099	0.01 ^a	1311.01	0.36	0.62
293.112	0.10	1299.34	0.41	
293.199	0.10	1298.89	0.31	
298.096	0.10	1278.93	0.11	
298.109	0.10	1278.69	-0.08	
303.128	0.10	1258.33	-0.21	

Tabelle 10.4: (Fortsetzung)

T/K	p/MPa	$w_m/m \text{ s}^{-1}$	$(w_m - w_b)/m \text{ s}^{-1}$	
			Gl.(6.2)	Gl.(6.5)
300.120	0.01 ^a	1270.86	0.64	0.76
300.120	2.29	1281.64	0.29	
300.119	4.22	1291.13	0.44	
300.118	6.11	1300.28	0.51	
300.116	8.10	1309.71	0.48	
300.115	10.31	1320.85	1.23	
300.114	12.78	1332.14	1.08	
300.114	15.11	1342.73	1.03	
300.113	17.46	1353.17	0.91	
300.111	20.21	1365.16	0.75	
300.109	23.78	1380.83	1.00	
300.108	28.08	1398.30	0.46	
300.108	32.10	1414.90	0.76	
300.108	35.99	1429.98	0.54	
300.109	39.90	1445.68	1.32	-0.72
300.110	44.09	1461.43	1.53	
300.111	47.97	1473.35	-0.57	
300.112	52.00	1487.91	-0.25	
300.112	56.17	1502.51	-0.14	
300.112	60.44	1517.16	-0.16	
303.185	0.10	1258.29	-0.03	
308.181	0.10	1237.94	-0.26	
308.182	0.10	1238.19	-0.00	
309.996	0.02 ^a	1229.77	-0.71	
313.122	0.10	1218.50	0.19	
313.162	0.10	1217.93	-0.22	
320.092	0.03 ^a	1190.29	0.38	0.24
325.125	0.04 ^a	1171.04	1.32	
325.125	2.70	1183.37	-0.76	
325.126	5.04	1195.96	-0.76	
325.127	7.75	1210.64	-0.52	
325.127	10.11	1223.28	-0.31	
325.129	12.50	1235.85	-0.17	
325.131	14.92	1248.83	0.42	
325.132	17.58	1260.97	-0.83	
325.133	20.00	1272.80	-0.96	
325.134	23.91	1293.94	1.36	
325.135	27.82	1309.93	-0.85	
325.136	31.78	1327.75	-0.82	
325.138	35.92	1345.42	-1.05	
325.139	40.00	1362.51	-0.99	-0.69
325.140	44.09	1379.14	-0.86	
325.142	48.35	1395.99	-0.69	

Tabelle 10.4: (Fortsetzung)

T/K	p/MPa	$w_m/m \text{ s}^{-1}$	$(w_m - w_b)/m \text{ s}^{-1}$	
			Gl. (6.2)	Gl. (6.5)
325.142	52.12	1410.64	-0.48	
325.143	56.10	1425.98	-0.19	
325.143	60.20	1441.01	-0.60	
330.109	0.04 ^a	1149.55	-0.13	-0.40
340.101	0.06 ^a	1110.20	0.60	0.26
349.917	0.09 ^a	1069.46	-0.79	-1.13
349.918	2.31	1082.05	-1.82	
349.918	4.30	1094.32	-1.65	
349.917	6.21	1106.64	-0.87	
349.918	8.08	1117.92	-0.76	
349.919	10.49	1132.05	-0.85	
349.920	12.59	1144.24	-0.87	
349.920	15.00	1157.89	-1.01	
349.921	17.59	1171.92	-1.51	
349.922	19.87	1186.98	1.02	
349.922	23.86	1207.86	0.59	
349.923	27.98	1228.46	0.04	
349.924	31.91	1248.23	0.43	
349.925	35.78	1266.15	-0.01	
349.926	40.41	1287.45	0.23	
349.927	43.98	1302.87	-0.01	
349.929	48.19	1320.99	0.17	
349.930	51.88	1336.49	0.31	
349.930	56.18	1353.74	-0.11	
349.931	60.50	1371.05	-0.52	
360.012	0.12 ^a	1030.02	0.34	-0.03
369.804	0.16 ^a	990.34	0.09	-0.28
374.945	0.18 ^a	969.20	-0.27	-0.66
374.945	2.20	983.93	-0.02	
374.946	4.26	998.84	0.38	
374.948	6.31	1011.68	-0.99	
374.950	8.28	1027.24	1.16	
374.947	10.10	1039.63	1.35	
374.947	12.51	1055.31	1.20	
374.949	15.08	1071.54	0.97	
374.950	17.46	1087.29	0.84	
374.952	19.95	1101.09	0.48	
374.953	23.99	1124.06	-0.33	
374.956	27.92	1146.01	-0.51	
374.954	32.08	1167.89	-1.07	
374.956	35.92	1187.32	-1.48	
374.955	40.00	1207.74	-1.33	
374.956	43.84	1229.09	1.64	

Tabelle 10.4: (Fortsetzung)

T/K	p/MPa	$w_m/m \text{ s}^{-1}$	$(w_m - w_b)/m \text{ s}^{-1}$	
			Gl.(6.2)	Gl.(6.5)
374.954	47.92	1247.94	1.55	
374.955	52.33	1267.34	1.02	
374.956	55.90	1283.11	0.91	
374.957	60.39	1301.96	-0.09	
379.949	0.21 ^a	949.69	0.43	0.07
389.967	0.27 ^a	909.64	1.06	0.68
399.893	0.35 ^a	868.59	0.47	0.11
399.894	2.30	884.74	-0.22	
399.894	4.15	899.28	-1.21	
399.895	6.31	918.17	0.07	
399.896	8.13	932.71	0.21	
399.897	10.00	946.74	-0.19	
399.898	12.59	966.59	0.31	
399.899	15.19	984.90	-0.11	
399.901	17.67	1002.16	-0.09	
399.902	20.04	1019.47	1.26	
399.903	23.95	1044.17	0.69	
399.905	27.92	1068.38	0.49	
399.906	31.90	1091.48	0.24	
399.906	35.94	1113.32	-0.60	
399.905	39.80	1135.33	0.59	
399.905	44.22	1157.66	-0.02	
399.906	48.30	1177.31	-0.83	
399.904	51.76	1194.05	-1.03	
399.906	56.10	1216.88	1.04	
399.907	60.60	1237.34	0.39	
409.932	0.45 ^a	828.11	1.14	0.83
420.002	0.56 ^a	785.42	0.08	-0.25
425.017	0.62 ^a	764.51	0.03	-0.33
425.018	2.20	780.62	-0.83	
425.017	4.18	800.80	-1.05	
425.019	6.21	821.57	-0.26	
425.020	8.01	838.54	-0.26	
425.021	10.10	858.73	1.03	
425.022	12.59	878.66	-0.50	
425.024	15.02	898.36	-0.73	
425.025	17.58	917.86	-1.27	
425.023	20.07	936.54	-1.23	
425.021	23.91	965.11	0.06	
425.022	28.06	992.45	-0.34	
425.023	31.90	1017.11	-0.04	
425.026	35.92	1041.16	-0.35	
425.024	40.00	1064.31	-0.94	
425.025	44.09	1086.98	-1.19	

Tabelle 10.4: (Fortsetzung)

T/K	p/MPa	$w_m/m \text{ s}^{-1}$	$(w_m - w_b)/m \text{ s}^{-1}$	
			Gl.(6.2)	Gl.(6.5)
425.025	48.07	1110.38	0.63	
425.023	52.03	1130.41	-0.15	
425.022	55.88	1149.59	-0.55	
425.021	60.22	1170.36	-1.05	
429.983	0.69 ^a	744.08	0.27	-0.06
440.004	0.85 ^a	701.95	0.03	-0.14
450.056	1.03 ^a	659.80	0.21	0.27
450.054	2.30	676.57	-0.27	
450.060	5.00	712.47	1.26	
450.061	7.62	741.80	-0.12	
450.063	10.08	769.13	0.50	
450.059	12.58	794.28	0.35	
450.056	15.04	817.50	0.30	
450.058	17.51	839.11	-0.02	
450.062	19.91	859.40	0.17	
450.064	23.89	892.05	1.63	
450.060	27.85	919.80	0.53	
450.062	32.39	950.66	0.40	
450.061	36.01	974.23	0.48	
450.063	39.80	997.88	0.46	
450.064	43.99	1022.49	-0.18	
450.066	48.02	1047.18	1.10	
450.065	52.18	1069.56	0.27	
450.063	56.17	1090.47	0.00	
450.062	60.20	1110.78	0.31	
459.923	1.24 ^a	617.41	-0.58	0.05
470.044	1.48 ^a	573.48	-1.69	-0.16
475.040	5.00	611.03	1.42	
475.042	7.71	650.07	1.11	
475.043	10.08	681.48	1.28	
475.046	12.61	709.51	-1.17	
475.045	15.00	736.34	-0.77	
475.047	17.42	761.02	-0.81	
475.044	19.91	784.63	-0.81	
475.048	23.95	819.68	-0.84	
475.050	27.89	851.24	-0.51	
475.052	31.81	881.21	0.54	
475.053	35.70	908.57	0.75	
475.053	40.10	937.71	0.55	
475.052	43.92	961.92	0.27	
475.050	48.17	987.02	-0.80	
475.052	51.94	1008.59	-1.29	
475.051	56.13	1032.87	0.17	
475.049	60.35	1053.62	0.45	

a) gesättigte Flüssigkeit

Tabelle 10.5: Meßwerte für Octamethylcyclotetrasiloxan

T/K	p/MPa	$w_m/m \text{ s}^{-1}$	$(w_m - w_b)/m \text{ s}^{-1}$	
			Gl.(6.2)	Gl.(6.5)
293.113	0.0001 ^a	935.27	0.53	0.03
300.006	0.0001 ^a	911.31	-0.31	-0.36
300.006	2.88	931.22	-0.47	
300.004	5.08	945.24	-0.77	
300.003	7.48	960.76	-0.09	
299.999	10.20	976.70	-0.27	
299.996	12.60	991.59	0.83	
299.993	14.92	1003.22	-0.46	
299.992	17.50	1019.20	0.85	
299.990	20.07 ^a	1033.07	0.29	-0.21
299.988	24.15 ^a	1053.97	-1.98	0.22
303.146	0.001 ^a	900.84	-0.29	0.14
310.031	0.001 ^a	878.21	0.01	1.05
319.977	0.001 ^a	845.37	-0.01	
325.056	0.001	829.79	1.00	
325.055	3.09	852.32	0.33	
325.055	5.19	867.59	0.42	
325.055	7.60	855.16	1.12	
325.056	10.09	902.04	1.13	
325.057	12.51	918.22	1.44	
325.056	15.15	934.83	1.28	
325.057	17.50	949.44	1.39	
325.060	20.07	962.97	-0.47	
325.061	24.00	987.22	1.05	
325.063	27.61	1006.86	0.61	
325.064	32.10	1031.58	1.31	
325.065	35.92	1051.01	1.07	
325.066	39.60	1068.96	0.69	
325.067	43.81	1088.61	0.08	
325.066	47.88	1106.96	-0.47	
325.067	51.90	1124.92	-0.50	
325.066	55.45	1140.26	-0.49	
325.067	59.00	1156.03	0.54	
329.982	0.001 ^a	812.58	-0.24	-0.32
339.968	0.002 ^a	781.41	0.51	0.16
350.005	0.003 ^a	749.38	-0.04	-0.61
350.019	3.01	771.08	-1.71	
350.016	5.10	787.64	-1.20	
350.015	7.65	806.76	-1.30	
350.013	10.00	824.55	-0.86	
350.009	12.49	842.43	-0.94	
350.006	15.00	860.44	-0.57	
350.004	17.50	877.67	-0.39	
350.006	20.01	893.57	-1.08	
350.004	23.90	917.67	-1.64	

Tabelle 10.5: (Fortsetzung)

T/K	p/MPa	$w_m/m \text{ s}^{-1}$	$(w_m - w_b)/m \text{ s}^{-1}$	
			Gl.(6.2)	Gl.(6.5)
350.001	27.88	941.64	-1.55	
350.003	32.00	964.97	-1.52	
350.008	36.00	986.68	-1.14	
350.004	39.99	1007.10	-0.89	
350.006	44.07	1027.79	0.14	
350.009	49.94	1046.38	0.80	
350.007	51.90	1064.23	0.71	
350.009	56.01	1082.51	0.52	
350.011	59.40	1096.82	-0.60	
359.951	0.005 ^a	719.48	0.61	-0.06
370.023	0.008 ^a	688.31	-0.26	-0.89
375.025	2.91	697.37	-1.98	
375.038	6.41	728.86	-0.38	
375.036	7.69	738.77	-0.99	
375.039	10.14	758.14	-1.47	
375.036	12.68	779.66	0.08	
375.035	15.05	798.84	1.20	
375.037	17.50	816.65	0.94	
375.039	19.78	830.97	-1.04	
375.037	23.82	859.12	-0.54	
375.035	28.18	887.78	-0.02	
375.034	31.87	912.08	1.79	
375.037	35.98	933.40	-0.60	
375.033	40.29	956.66	-0.86	
375.034	44.11	976.86	-0.45	
375.035	48.00	996.68	0.06	
375.034	51.88	1015.31	0.14	
375.036	56.15	1035.08	0.08	
375.036	60.00	1052.18	-0.39	
379.934	0.01 ^a	660.64	1.30	0.85
389.938	0.02 ^a	630.16	-0.24	-0.38
399.895	0.02 ^a	602.06	-0.00	0.25
399.849	2.65	632.25	1.43	
399.850	3.48	639.44	-0.05	
399.852	5.19	658.76	1.95	
399.846	7.68	682.51	1.67	
399.840	10.09	704.50	1.67	
399.839	12.61	726.64	2.00	
399.840	15.08	746.69	1.76	
399.833	17.50	765.55	1.64	
399.836	20.50	786.29	0.01	
399.833	24.16	814.32	2.22	
399.830	28.10	837.66	-0.69	
399.833	31.80	863.31	1.57	
399.830	35.95	887.85	1.09	

Tabelle 10.5: (Fortsetzung)

T/K	p/MPa	$w_m/m \text{ s}^{-1}$	$(w_m - w_D)/m \text{ s}^{-1}$	
			Gl.(6.2)	Gl.(6.5)
399.831	39.82	909.98	0.93	
399.833	43.70	930.63	0.15	
399.836	48.01	953.25	0.02	
399.837	52.42	975.12	-0.21	
399.835	55.90	991.40	-0.44	
399.831	59.82	1009.94	0.62	
399.697	0.03 ^a	573.82	-0.68	-0.06
419.664	0.04 ^a	546.42	-0.26	0.62
425.049	3.08	573.81	1.58	
425.046	5.14	597.38	-0.07	
425.045	7.69	625.82	-0.48	
425.053	10.18	650.14	-2.04	
425.049	12.52	673.09	-1.65	
425.054	15.05	695.55	-1.85	
425.070	17.51	716.19	-1.76	
425.070	20.70	741.73	-1.06	
425.069	24.00	764.97	-1.72	
425.072	27.95	793.57	0.15	
425.066	32.18	819.26	-1.08	
425.068	36.07	844.37	0.46	
425.072	40.01	867.20	0.29	
425.071	44.02	888.82	-0.74	
425.071	47.95	911.21	0.21	
425.072	52.00	931.68	-0.50	
425.071	55.81	950.47	-0.55	
425.072	59.80	969.70	0.46	
429.433	0.06 ^a	518.25	-1.18	-0.28
439.640	0.08 ^a	490.13	-0.64	-0.15
450.003	5.99	548.09	2.07	
449.999	7.92	569.24	-0.99	
450.000	10.02	595.45	0.64	
449.995	12.63	624.06	0.98	
450.003	15.08	646.81	-0.70	
449.996	17.60	670.97	0.14	
450.001	20.02	691.78	0.12	
450.002	24.18	724.29	-0.22	
449.997	27.92	750.78	-0.69	
449.998	32.00	780.82	2.09	
450.000	35.78	803.91	1.42	
449.997	39.95	827.21	-0.29	
450.000	44.01	849.18	-1.81	
450.004	48.07	873.78	-0.08	
449.995	51.92	895.32	0.21	
449.997	55.85	917.24	0.93	
449.999	59.98	937.52	-0.42	

a) gesättigte Flüssigkeit

Tabelle 10.6: Koeffizienten a_{ij} der Gl. (6.2) für Difluorchlormethan (R22)

i	j	0	1	2	3	4
0	0	-0.974777×10^2	0.288150×10^2	-0.205491×10^0	0.558307×10^{-3}	-0.568434×10^{-6}
1	0	0.133531×10^3	-0.156185×10^1	0.553847×10^{-2}	-0.342163×10^{-5}	-0.751986×10^{-8}
2	0	-0.395277×10^1	0.273613×10^{-1}	0.828946×10^{-4}	-0.926359×10^{-6}	0.162711×10^{-8}
3	0	-0.504725×10^{-1}	0.169479×10^{-2}	-0.160902×10^{-4}	0.593983×10^{-7}	$-0.756208 \times 10^{-10}$
4	0	0.170107×10^{-2}	-0.344614×10^{-4}	0.253622×10^{-6}	-0.803454×10^{-9}	0.925919×10^{-12}

Tabelle 10.7: Koeffizienten a_{ij} der Gl. (6.2) für Propan

i	j	0	1	2	3	4
0	0	0.597970×10^4	-0.554758×10^2	0.264327×10^0	-0.613863×10^{-3}	0.510810×10^{-6}
1	0	-0.916671×10^3	0.140973×10^2	-0.794169×10^{-1}	0.194951×10^{-3}	-0.173995×10^{-6}
2	0	0.700462×10^2	-0.107593×10^1	0.609136×10^{-2}	-0.150506×10^{-4}	0.136433×10^{-7}
3	0	-0.185705×10^1	0.285277×10^{-1}	-0.161699×10^{-3}	0.400687×10^{-6}	-0.365297×10^{-9}
4	0	0.157172×10^{-1}	-0.241378×10^{-3}	0.136850×10^{-5}	-0.339397×10^{-8}	0.310324×10^{-11}

Tabelle 10.8: Koeffizienten a_{ij} der Gl. (6.2) für n-Butan

j	0	1	2	3	4
i					
0	0.23346×10^4	-0.143246×10^1	-0.286017×10^{-1}	0.857482×10^{-4}	-0.935319×10^{-7}
1	0.188743×10^3	-0.276293×10^1	0.154238×10^{-1}	-0.381918×10^{-4}	0.363717×10^7
2	-0.117893×10^2	0.173033×10^0	-0.949626×10^{-3}	0.232545×10^{-5}	-0.216700×10^{-8}
3	0.250480×10^0	-0.368774×10^{-2}	0.202979×10^{-4}	-0.498450×10^{-7}	0.463921×10^{-10}
4	-0.175607×10^{-2}	0.260560×10^{-4}	-0.144647×10^{-6}	0.358185×10^{-9}	$-0.335369 \times 10^{-12}$

Tabelle 10.9: Koeffizienten a_{ij} der Gl. (6.2) für Acetonitril

j	0	1	2	3	4
i					
0	0.221432×10^4	-0.120130×10^0	-0.210558×10^{-1}	0.493792×10^{-4}	-0.426960×10^{-7}
1	-0.653817×10^1	0.271631×10^{-1}	0.363491×10^{-3}	-0.184357×10^{-5}	0.251245×10^{-8}
2	0.150055×10^1	-0.156973×10^{-1}	0.523561×10^{-4}	-0.522493×10^{-7}	$-0.125157 \times 10^{-10}$
3	-0.359164×10^{-1}	0.404124×10^{-3}	-0.152967×10^{-5}	0.212918×10^{-8}	$-0.658804 \times 10^{-12}$
4	0.248538×10^{-3}	-0.287218×10^{-5}	0.112171×10^{-7}	$-0.164871 \times 10^{-10}$	0.625997×10^{-14}

Tabelle 10.10: Koeffizienten a_{ij} der Gl. (6.2) für Octamethylcyclotetrasiloxan

j i	0	1	2	3	4
0	0.246405×10^3	0.170898×10^2	-0.920473×10^{-1}	0.179739×10^{-3}	-0.127210×10^{-6}
1	-0.171036×10^4	0.191966×10^2	-0.797431×10^{-1}	0.145685×10^{-3}	-0.985132×10^{-7}
2	0.862020×10^2	-0.993954×10^0	0.423476×10^{-2}	-0.790415×10^{-5}	0.545080×10^{-8}
3	-0.106658×10^1	0.133910×10^{-1}	-0.609326×10^{-4}	0.119796×10^{-6}	$-0.861641 \times 10^{-10}$
4	0.301680×10^{-2}	-0.490153×10	0.259365×10^{-6}	-0.563256×10^{-9}	0.434742×10^{-12}

Tabelle 10.11: Koeffizienten b_k der Gl. (6.5)

Stoff	$10^{-4} b_0$	$10^{-1} b_1$	$10^2 b_2$	$10^5 b_3$	Temperaturbereich
R22	0.194300	-0.469853	0.0	0.0	200 bis 290 K
Propan	0.303364	-1.111176	1.888504	-2.557219	200 bis 325 K
Butan	0.266691	-0.687707	0.470720	-0.508628	200 bis 360 K
Acetonitril	0.266490	-0.577776	0.542459	-0.552742	240 bis 470 K
OMCTS	0.240228	-0.706374	0.872111	-0.579147	293 bis 440 K

LEBENS LAUF

Persönliche Daten

Name	Rolf Niepmann
geboren	7.6.1953 in Schwelm
Familienstand	verheiratet

Ausbildung

Schulausbildung	1960-1964	Volksschule Potthoffstraße in Schwelm
	1964-1972	Märkisches Gymnasium Schwelm
		Abschluß: Abitur am 24.5.1972
Praktika	- 8.-9.72	Fa. Sauerwald, Wuppertal (Getriebebau)
	7.-8.74	Fa. Dr. Schmitz & Apelt, Wuppertal (Industrieofenbau)
Wehrdienst	10.72-12.73	Grundwehrdienst
Studium	10.73-3.78	Maschinenbau an der Ruhr-Universität Bochum
		Vertiefungsrichtung: Verfahrenstechnik
		Examen: Diplom am 30.3.1978

Berufliche Tätigkeit

Studentische Hilfskraft	12.75-10.77	Arbeitsgruppe Experimentelle Thermodynamik (Prof. Dr.-Ing. W. Wagner) Ruhr-Universität Bochum
	12.77-3.78	Lehrstuhl für Thermodynamik (Prof. Dr. phil. F. Kohler) Ruhr-Universität Bochum
Wissenschaftlicher Assistent	seit 4.78	Lehrstuhl für Thermodynamik (Prof. Dr. phil. F. Kohler) Ruhr-Universität Bochum

